

THÈSES

PRÉSENTÉES EN VUE DE L'OBTENTION

DU TITRE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

(MENTION SCIENCES)

PAR

LOUIS DÉSALBRES

Licencié ès-sciences

(Laboratoire des Résines - Institut du Pin)



PREMIÈRE THÈSE :

*Contribution à l'Etude des réactions différenciant le Pinène
du Nopinène*

DEUXIÈME THÈSE :

Combinaisons racémiques et Cristaux mixtes inactifs



BORDEAUX

IMPRIMERIE FREDOU ET MANVILLE

10 — Rue Frère — 10

1925



Digitized by the Internet Archive
in 2026



THÈSES

PRÉSENTÉES EN VUE DE L'OBTENTION

DU TITRE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

(MENTION SCIENCES)

PAR

LOUIS DÉSALBRES

Licencié ès-sciences

(Laboratoire des Résines - Institut du Pin)



PREMIÈRE THÈSE :

*Contribution à l'Etude des réactions différenciant le Pinène
du Nopinène*

DEUXIÈME THÈSE :

Combinaisons racémiques et Cristaux mixtes inactifs



BORDEAUX

IMPRIMERIE FREDOU ET MANVILLE

10 — Rue Frère — 10

1925

*11035

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

Doyen..... COUSIN..... Calcul infinitésimal.

<i>Doyens honoraires.</i>	{	GAYON	
		PADÉ	Recteur de l'Académie de Dijon.
		PICART.....	Astronomie approfondie.
		FALLOT	Géologie et Minéralogie.

<i>Professeurs honoraires.</i>	{	VÈZES
		BÉNARD

<i>Professeurs.</i>	{	KUNSTLER ..	Anatomie comparée et Embryogénie.
		SAUVAGEAU.	Botanique.
		VIGOUROUX .	Chimie industrielle.
		DEVAUX.....	Physiologie végétale.
		DELASSUS ..	Mécanique.
		GUINCHANT..	Physique générale.
		RICHARD....	Chimie organique.
		FOCH.....	Physique expérimentale.
		BOUNHIOL...	Zoologie et Physiologie animale.
		DUPONT.....	Chimie minérale.
		CHAIINE.	
TROUSSET.			

Secrétaire .. BENOIST.



A

Mon Père

A

Ma Mère



A

Monsieur Dupont

Hommage de respectueuse reconnaissance



1^{re} THÈSE

CONTRIBUTION

A L'ÉTUDE DES REACTIONS

différenciant le Pinène du Nopinène

INTRODUCTION

L'essence de térébenthine de Bordeaux, ou essence Française, provient uniquement du pin maritime (*pinus maritima*), dont la forêt s'étend sur une étendue de plus d'un million d'hectares dans le sud-ouest de la France.

La composition exacte de cette essence, n'a pu être déterminée au moyen des méthodes d'analyses chimiques. Devant l'impossibilité de résoudre le problème de cette manière, les chercheurs ont dû s'adresser aux méthodes physiques.

M. Darmois (1), a réussi le premier, à appliquer avec succès une de ces méthodes à la détermination de la composition de cette essence. Cette méthode est basée sur l'étude du pouvoir rotatoire des diverses fractions obtenues par la distillation. La dispersion rotatoire permet de montrer que ces différentes fractions ne contiennent que deux constituants, le pinène et le nopinène. D'autre part, si on appelle $[\alpha]_p$ et $[\alpha]_n$ les pouvoirs rotatoires du pinène et du nopinène, le pouvoir rotatoire d'une fraction contenant un poids x du premier et $1-x$ du second sera donné par la relation :

$$[\alpha] = x [\alpha]_p + (1-x) [\alpha]_n$$

Si l'on connaît $[\alpha]_p$, $[\alpha]_n$ et α on peut déterminer la proportion x de pinène contenu dans la fraction étudiée :

$$x = \frac{[\alpha] - [\alpha]_n}{[\alpha]_p - [\alpha]_n}$$

1) Thèse de Doctorat Paris, 1900.

De cette manière, M. Darmois a pu fixer pour l'essence de térébenthine de Bordeaux une composition voisine de :

α Pinène : 62 p. 100.

Nopinène : 38 p. 100.

En second lieu, M. Vavon (1) a pu contrôler ces résultats par l'étude des produits d'hydrogénation de l'essence à l'aide de l'hydrogène en présence de noir de platine. Il a montré que le pinène et le nopinène conduisent au même hydrure, mais que le pouvoir rotatoire de cet hydrure varie avec celui du pinène initial. Basée sur ces considérations, cette nouvelle méthode a conduit M. Vavon à déterminer pour l'essence de Bordeaux une teneur en pinène α de 63 pour cent.

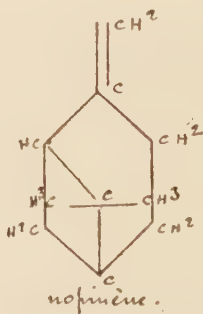
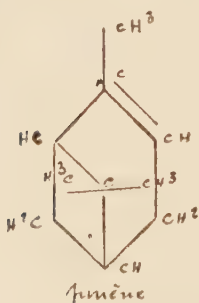
Enfin, par la méthode d'analyse de M. Darmois, M. Dupont (2) a obtenu des résultats très voisins à l'aide de différents échantillons, ce qui a permis de fixer la composition définitive :

α Pinène : 63 p. 100

β pinène : 26,5 p. 100

Queues : 10 p. 100

Les deux carbures dominants :



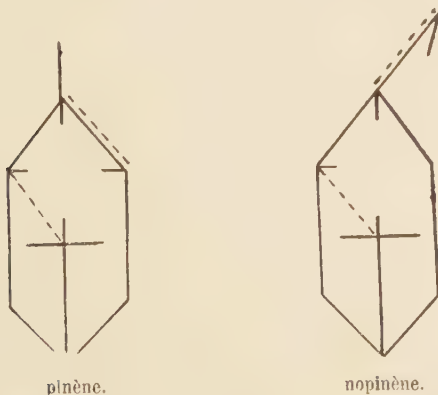
appartiennent à la série des terpènes bicycliques.

(1) *Bull. Soc. Chim.* (4^{me} série) t. IX p. 256 (1911).

(2) *Soc. Chim. Bordeaux* 1923.

Ils possèdent, grâce à leur isomérisie, des propriétés chimiques et physiques extrêmement voisines. Leur façon de se comporter en présence des divers agents chimiques est d'autant plus similaire que chacune de leur molécule possède une double liaison et un pont, dont l'instabilité permet la fixation de quatre radicaux monovalents. Cependant, si l'action sur ces deux carbures de certains agents conduit à des dérivés identiques, l'action de certains autres conduit à des résultats nettement différents. C'est ainsi par exemple, que les hydracides donnent avec le pinène et le nopinène les mêmes dérivés, tandis que $MnO_4 K$ agissant comme agent d'oxydation produit deux glycols ou deux acides différents. Les formules classiques de ces deux carbures, bien que d'accord avec cette dernière réaction, n'expliquent pas la presque totalité de celles jusqu'ici connues. Elles n'apportent aucune lumière sur la similitude ou la différence de leurs résultats.

Dans le but de mieux accorder les faits chimiques avec leur représentation, M. Dupont (1) a proposé un type de formule où l'instabilité du pont et celle de la double liaison sont mises en évidence en même temps que les valences susceptibles de se libérer et d'agir.

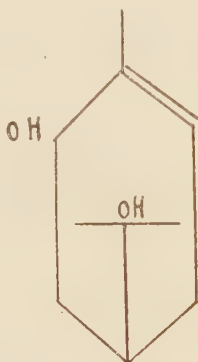


(1) *Bull. Soc. Chim.* (4) t. XXXI p. 897 (1922).

Sur les quatre valences libérables de la molécule, deux seront saturées par les radicaux $R R'$ suivant des positions déterminées généralement par leur nature, les deux autres pourront s'unir par une liaison stable. Cette représentation permettra d'expliquer plus aisément le passage à de nombreux dérivés, tout en restant d'accord avec les propriétés qui sont attachées à la molécule. C'est ainsi, que les formules du nitrosochlorure du pinène, du sobrerol ou hydrate de pinol, du pinol s'expliquent très bien par cette nouvelle conception.



nitrosochlorure



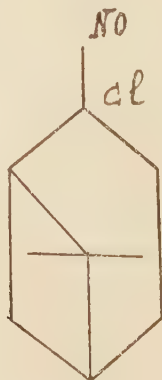
hydrate de pinol



pinol

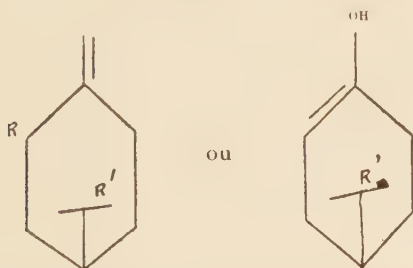
Parallèlement, on devra s'attendre à obtenir avec le nopinène les dérivés correspondants suivants :

1° Un nitrosochlorure :



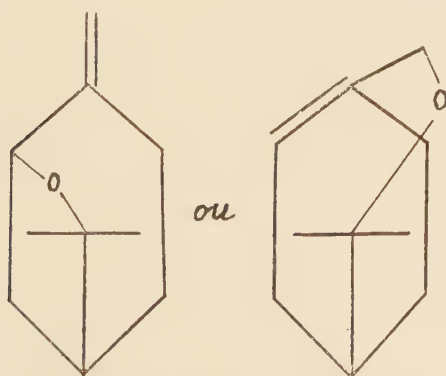
pour qui la position des deux radicaux sera déterminée par celle de la double liaison;

2° Un glycol (hydrate de nopinol) pour lequel on peut envisager deux types de formule possibles, suivant que les oxhydyles se fixeront dans les mêmes positions que pour l'hydrate de pinol :



ou (moins probablement) que l'un d'eux ira se fixer à l'atome de carbone le moins chargé :

3° Enfin un oxyde interne du glycol précédent (nopinol) dont on peut envisager, pour les mêmes raisons que ci-dessus, les deux types suivants :



Il sera possible, d'après cette représentation, de prévoir, parmi les réactions du pinène et du nopinène, celles qui devront conduire aux mêmes dérivés pour les deux carbures ou, au contraire, celles qui conduiront à des dérivés différents. M. Dupont a,

en effet, montré *qu'il faut et suffit, pour que les dérivés du pinène et du nopinène soient identiques, que l'un au moins des radicaux réagissant soit un atome d'hydrogène.*

C'est en nous inspirant de ces considérations que nous avons essayé d'apporter une légère contribution à la connaissance des réactions qui permettent de différencier le pinène du nopinène.

Nous avons divisé ce travail comme il suit :

I. Séparation du pinène et du nopinène. Constantes de ces constituants purs.

II. Réactions d'oxydation sur ces deux carbures

a) par l'acétate mercurique;

b) par l'air;

c) étude des dérivés obtenus.

III. Action du chlorure de nitrosyle sur le pinène et le nopinène :

Etude des nitrosochlorures et des produits secondaires de la réaction.

Conclusions.

PREMIERE PARTIE

SEPARATION PAR DISTILLATION FRACTIONNEE DES CONSTITUANTS DE L'ESSENCE DE PIN MARITIME

Le problème du fractionnement de l'essence de térébenthine de Bordeaux est rendu des plus délicat par le voisinage du point d'ébullition de ses constituants.

Le pinène α , dont la proportion dans cette essence est très élevée, peut être obtenu assez pur et en quantité notable par une simple distillation à l'aide d'une colonne usuelle. Il en est différemment pour le nopinène ou pinène β , dont le point d'ébullition légèrement supérieur à celui de son isomère, nécessite pour son isolement l'emploi d'une colonne puissante à grand reflux.

A cet usage, nous nous sommes servi d'un type de colonne en verre (1) débitant en moyenne 250 gr. d'essence à l'heure sans diminuer l'efficacité du fractionnement.

La distillation de 12 litres d'essence fraîche de pin maritime, provenant de La Teste, nous a donné en deux opérations les résultats consignés dans le tableau (1).

(1) Le type de cette colonne de laboratoire (en modèle Dupont) se rapproche par sa conception des appareils industriels. Elle est constituée par un empilement de plateaux en toiles de nickel emboutie, chacun d'eux porte un trop-plein en verre permettant ainsi un abondant reflux. Ces plateaux se superposent dans des tubes qui peuvent eux mêmes s'ajouter les uns au-dessus des autres. Le reflux est assuré par un rétrogradeur placé à la partie supérieure de l'appareil.

Fractions	Poids	2 ^{me} Distillation				Température de fusion (complète)	Vitesse de cristallisation à - 75° (en mm par m.)	Indice à 12°		
		α_I (*)	α_V (*)	α_I (*)	α_I (*)			n_D (*)	n_I (*)	n_I (*)
1	31	—	79.19	—	89.70	—	161.30	1,4665	1,4656	1,4662
2	216	—	79.45	—	90.00	—	151.95	»	»	»
3	87	—	79.52	—	20.09	—	152.23	»	»	»
4	95	—	79.41	—	89.96	—	151.90	»	»	»
5	226	—	79.47	—	89.98	—	151.61	»	»	»
6	88	—	79.77	—	90.37	—	152.79	»	»	»
7	223	—	79.70	—	90.30	—	152.55	»	»	»
8	77	»	»	»	»	»	»	1,4664	1,4665	1,4668
9	436	—	79.96	—	90.50	—	153.25	»	»	»
10	606	—	79.89	—	90.40	—	152.95	1,4657	1,4658	1,4662
11	275	—	80.29	—	90.96	—	153.95	1,4659	1,4661	1,4665
12	138	»	»	»	»	»	»	1,4659	1,4661	1,4664
13	512	—	80.46	—	91.15	—	154.25	»	»	»
14	115	—	79.69	—	90.19	—	152.00	1,4657	1,4658	1,4662
15	81	—	75.98	—	86.72	—	141.28	1,4669	1,4670	1,4675
16	98	—	55.70	—	61.32	—	85.37	1,4695	1,4697	1,4701
17	92	—	49.96	—	54.43	—	69.64	1,4794	1,4797	1,4803
18	86	—	48.26	—	62.37	—	65.15	1,4821	1,4823	1,4829
19	143	—	40.75	—	43.44	—	44.06	1,4825	1,4826	1,4833
20	211	—	39.24	—	41.64	—	40.39	1,4862	1,4865	1,4873
21	69	—	38.96	—	41.02	—	39.94	1,4872	1,4874	1,4880
22	21	—	38.49	—	40.70	—	39.12	1,4872	1,4874	1,4880
Total distillé 3.926 gr.										

(*) α_I, n_I sont relatifs à la raie jaune de l'arc au mercure.
 α_V, n_V sont relatifs à la raie verte de l'arc au mercure.
 α_I , sont relatifs à la raie indigo de l'arc au mercure.

TABLEAU 1.

Les courbes suivantes schématisent les variations des diverses constantes en fonction du poids du liquide employé :

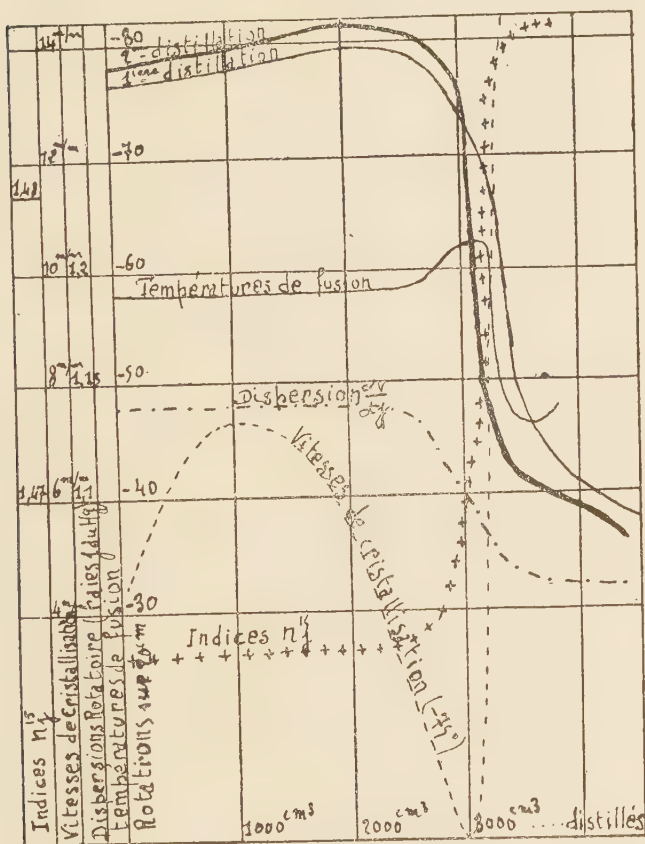


Figure 1.

Nous ne donnons ici que les résultats relatifs aux fractions de tête et de cœur.

Nous voyons d'après les courbes représentant les variations des rotations, que la seconde distillation

a sensiblement accru la netteté des paliers, marquant ainsi l'enrichissement de certaines fractions en pinène et nopinène.

Les vitesses de cristallisation effectuées sur ces diverses fractions serviront de critère de pureté de ces deux carbures.

La température de fusion du pinène est -57° ; il a été facile par conséquent d'obtenir sa cristallisation dans un mélange neige carbonique acétone. Ces vitesses ont été effectuées dans des tubes en u de 5 millimètres de diamètre, sur lesquels avait été marqué un intervalle de 20 centimètres. Chacun de ces tubes a été rempli d'une fraction de l'essence distillée, et placé ensuite dans un vase de Dewar contenant le mélange réfrigérant. A la température ambiante, les cristallisations ont été successivement amorcées. Leurs vitesses ont été ainsi enregistrées sur 20 centimètres.

On constate d'abord que la courbe de ces vitesses s'élève avec celle des rotations, passe par un maximum pour le palier du pinène, descend pour les fractions intermédiaires, et remonte considérablement pour le palier du nopinène.

Le pinène qui passe en tête de la distillation est-il pur ? L'ascension des courbes de pouvoir rotatoire et de vitesse de cristallisation caractérise la présence d'une impureté.

En collaboration avec M. Dupont (1), nous avons tenté d'en déterminer la nature.

Dans ce but nous avons cherché à concentrer cette impureté par cristallisation fractionnée et essorage de la masse à -75° . On obtient par ce moyen les fractions extrêmes suivantes :

(1) Dupont et Désalbres (*Bull. Soc. Chim.* 40. 6. 1925),

	Pinène de Bordeaux		
	Liquidus		
	Solidus	Fraction moyenne A	Fraction extrême faible B
Rotation sur 10 cm α_J	—41°98	—38°47	—32°20
Pouvoir rotatoire $[\alpha]_J$	—48°70	—44°62	—37°12
Dispersion rotatoire $\frac{\alpha_J}{\alpha_V}$	1.1330	1.1329	»
Indice n_J^{12}	1.4650	1.4657	(1,4667)
Densité d_{15}	0.8620	0.8620	»
Température de cristallisat.	—57°00	—57°00	»
Vitesse de cristallisation	16 ^m m3	1 ^m m08	0,075

Nature des produits de tête du pinène de Bordeaux.

Les liquidus obtenus par essorage nous ont constamment donné des rendements en nitrosochlorure supérieurs à ceux obtenus avec les fractions plus actives.

En effet, en opérant suivant la méthode de Wal-lach (1) avec du nitrite d'éthyle nous avons obtenu d'une part avec un pinène inactif (mélange de pi-nène d'Alep et de pinène de Bordeaux), d'autre part avec différentes fractions les rendements suivants :

	Rotation sur 10 cm α_J	Rendement en nitrosochlo- rure %
Pinène inactif.	0	33.91 %
Pinène d'Alep.	—43°90	3.15
Pinène de Bordeaux.	—41,00	7.33
—	—40,65	7.51
—	—38,56	9.62

On sait que seul, le pinène inactif est susceptible de donner par cette méthode un nitrosochlorure.

(1) Lieb. Annalen t. 252 p. 152.

Nous sommes en droit de conclure que la distillation a concentré du pinène inactif dans les produits de tête et que la cristallisation a concentré ce même carbure dans les liqueurs mères.

Nous avons vérifié ce résultat en reproduisant ces anomalies avec des mélanges faits à partir du pinène actif droit auquel on a ajouté des proportions variables de pinène gauche.

Nous avons effectué cette opération à partir d'un pinène dextrogyre marquant une rotation de $\alpha_j = +45^{\circ}80$, auquel on a ajouté des fractions croissantes de pinène lévogyre ($\alpha_j = -40^{\circ}$). Nous avons enregistré de cette manière les variations de vitesse suivantes :

100 de dextrogyre	0 de lévogyre	10 ^{m/m} à la minute
99 —	1 —	7 ^{m/m} —
98 —	2 —	7 ^{m/m} —
97 —	3 —	5 ^{m/m} 06 —
96 —	4 —	2 ^{m/m} 06 —

On peut constater que la vitesse de cristallisation décroît très rapidement lorsqu'on ajoute à du pinène actif pur des proportions croissantes de son inverse optique. Cette chute des vitesses peut s'exprimer par une branche de courbe parabolique (fig. 2), aplatie sur l'axe des rotations.

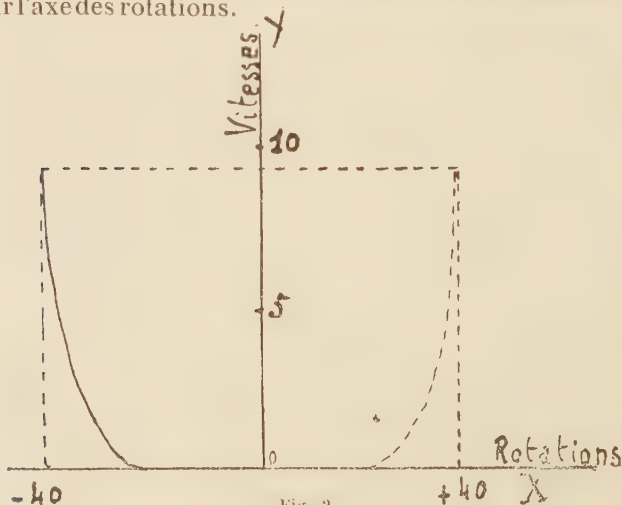


Fig. 2.

Une branche symétrique par rapport à l'axe des vitesses, caractériserait une chute analogue pour la fraction de pinène gauche possédant la même rotation ($\alpha_j = -40$) si on lui ajoutait les mêmes proportions de son inverse optique.

En second lieu, nous avons pu séparer nettement par distillation le pinène actif du pinène inactif ajouté. La distillation d'un mélange de pinène dextrogyre ($\alpha_j = +43^{\circ}80$) auquel on avait ajouté 10 % environ de pinène gauche ($\alpha_j = 39^{\circ}95$) nous a donné les fractions suivantes :

$$\begin{aligned} &+ 34^{\circ}40 \\ &+ 34^{\circ}60 \\ &+ 34^{\circ}60 \\ &+ 34^{\circ}65 \\ &+ 35^{\circ}75 \\ &+ 35^{\circ}75 \end{aligned}$$

Nous renouvelons donc ici l'ascension des rotations que nous avons observée lors de la distillation de l'essence de Bordeaux.

Semblablement, par cristallisation et essorage rapide de la masse à -75° nous avons concentré dans les liquidus le pinène inactif ajouté.

Nous avons obtenu à partir d'un pinène d'Alep, auquel nous avons ajouté 5 % des meilleures fractions de pinène de Bordeaux le fractionnement suivant :

$$\begin{aligned} \text{Solidus} &= + 34^{\circ}40 \\ \text{Liquidus} &= + 36^{\circ}25 \end{aligned}$$

Ces résultats vérifient bien notre première conclusion, à savoir que les anomalies rencontrées dans la distillation et la cristallisation du pinène de Bordeaux sont dues à la séparation du pinène actif et du pinène inactif contenus dans l'essence naturelle (1).

(1) Ces mêmes anomalies ont été observées sur l'essence d'Alep.

Non-existence du pinène racémique.

Ce pinène inactif existe-t-il dans l'essence sous la forme racémique, à l'état indédoublable, ou bien simplement par le mélange des deux inverses optiques ?

Nous avons, pour déterminer la nature de ce pinène calculé son poids moléculaire à l'état liquide par la mesure des tensions superficielles. Pour le pinène inactif, les colonnes de liquide soulevées dans un tube capillaire sont ainsi que les densités, fonctions linéaires de la température.

En effet, les hauteurs soulevées pour différentes températures sont les suivantes :

A 10°	42 ^{mm} 40
0°	41 ^{mm} 42
17°	40 ^{mm} 36
54°	35 ^{mm} 68
78°	33 ^{mm} 34

Le calcul du poids moléculaire à l'aide de ces valeurs, connaissant le rayon du tube capillaire et la densité du liquide à la température de l'expérience, nous a donné :

$$P = 130 \text{ (théorique pour } C^{10} H^{16} = 136)$$

Il ne peut donc être question de pinène racémique. On doit de même écarter l'existence de la forme indédoublable puisque nous avons reproduit les anomalies rencontrées par le mélange de pinène droit et de pinène gauche.

Constantes des constituants de l'essence

de térébenthine de Bordeaux.

L'étude précédente nous a permis de déterminer les constantes du pinène et du nopinène dans un grand état de pureté.

Le Pinène α

Le pinène α , le plus pur, provenant de l'essence de térébenthine de Bordeaux, présente les caractéristiques suivantes :

		Pinène Bordeaux
Densité d_{15}		0,8620
Vitesse de cristallisation (à 75°)		16 ^{mm} 3 p. min.
Indices à 12°	nd (raie jaune du radium).....	1,4649
	nj (raie jaune du mercure).....	1,4650
	nv (raie verte du mercure).....	1,4655
	ni (raie indigo du mercure)...	1,4680
Pouvoirs rotatoires	$[\alpha]_D$	—46°55
	$[\alpha]_j$	—48,79
	$[\alpha]_v$	—55,20
	$[\alpha]_i$	—94°56
Dispersions rotatoires	α_v	1,133
	α_j	
	α_i	1,941
	α_j	

Le nopinène.

Le nopinène le plus pur caractérisé par sa grande vitesse de cristallisation présente les constantes suivantes :

Longueurs d'ondes Raies	589 ^{mm} α : sodium	578 ^{mm} j : jaune du mercu.	546 ^{mm} v : verte du mercu.	492 ^{mm} i: Indigo du mercu.
Rotations (sous 20 cm) ...	»	—39°23	—41°64	—40°59
Pouvoirs rotatoires.....	»	—22°44	—23°82	—23°10
Dispersions rotatoires...	»	1	1,0611	1,0294
Indices : N_{15}	1,4872	1,4874	1,4880	»
d_{15}	0,8740			

Les distillations précédentes nous ont donné du pinène et du nopinène que nous avons tout lieu de considérer comme purs.

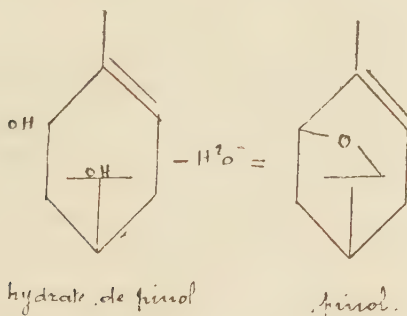
Ces produits nous ont servi de matière première pour les études qui vont suivre.

DEUXIÈME PARTIE

I. — ACTION DE L'ACETATE MERCURIQUE SUR LES PINENES

Quand on laisse séjourner à l'air humide de l'essence de térébenthine composée de pinène α , il se forme par oxydation lente des cristaux de sobrerol $C^{10} H^{18} O^2$ (1). Armstrong (2) identifia ce composé avec l'hydrate de pinol que Wallach (3) avait préparé en traitant par la soude et le nitrate d'argent le bromure de terpinéol.

Par déshydratation de cet alcool à l'aide de l'acide sulfurique Armstrong est revenu au pinol.



Ce même auteur constatait que les cristaux d'hydrate de pinol ou sobrerol, provenant de l'oxydation à l'air de l'essence américaine, présentaient des pro-

(1) Sobrero (*Ann. Chem.* 30 106).

(2) *Chem. Soc.* 59 311 313.

(3) *Ann. Chem.* 259 513.

priétés physiques sensiblement différentes de celles du même produit provenant de l'oxydation de l'essence française (lévogyre) ou de l'essence de Burmah (dextrogyre). Ces deux dernières espèces se présentaient sous deux formes cristallines énantiomorphes. Par leur mélange en proportions égales, il forma la variété inactive $F=131^{\circ}$ qu'il identifia avec l'hydrate de pinol provenant de l'essence Américaine. Ces résultats l'amènèrent à conclure, que l'essence Américaine est composée des deux variétés actives du pinène.

Enfin, Henderson (1) a préparé plus récemment le sobrerol en oxydant l'essence de térébenthine par l'acétate mercurique. Il a obtenu des cristaux inactifs en solution $F: 131$ degrés.

Ces différents travaux nous permettent de constater que, bien que l'action de l'air humide et de l'acétate mercurique conduisent au même dérivé, l'hydrate de pinol provenant de la première réaction offre toujours le même signe que celui de l'essence mère, tandis que celui résultant de l'action de l'acétate mercurique est toujours inactif sur la lumière polarisée.

Ces observations nous ont conduit à nous demander, si l'action du sel mercurique ne s'exerçait pas uniquement sur la variété inactive du carbure, dont nous avons signalé l'existence à côté du pinène actif dans les essences de pin maritime et de pin d'Alep. Dans le cas contraire, il y aurait simplement racémisation de la molécule active pendant l'oxydation.

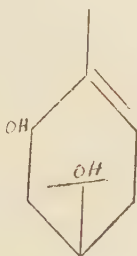
Dans le but de vérifier l'une de ces deux hypothèses, nous avons traité par l'acétate mercurique :

L'essence de Bordeaux brute,
Le pinène gauche pur,
Le pinène droit pur,

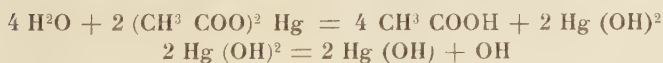
(1) *Chemical Soc.* 95 289.

Le pinène inactif (obtenu par le mélange des deux variétés inverses).

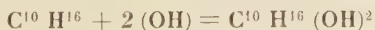
a) *Action de l'acétate mercurique sur l'essence de Bordeaux.* — L'action de l'acétate mercurique sur le pinène entraîne la fixation de deux groupes hydroxyles sur la molécule. La double liaison résiste à cette action; les deux carbones les moins substitués fixent les deux radicaux (OH) en position 6 - 7



Cette réaction doit s'effectuer fort probablement par hydrolyse du sel mercurique faiblement acide. On peut envisager les transformations suivantes :



C'est-à-dire que pour une molécule de pinène il faudra deux molécules d'acétate mercurique de façon que l'on ait :



Nous avons fait agir 233 grammes d'acétate en solution dans 1.000 centimètres cubes d'eau sur 33 grammes d'essence fraîche de Bordeaux. Après dix jours d'agitation, le sel mercurique s'était transformé à l'état de sel mercurieux précité. La solution a été ensuite neutralisée au carbonate de soude, puis après filtration épuisée au chloroforme. La liqueur chloroformée laisse déposer après distillation un résidu huileux qui cristallise au contact de quelques gouttes de benzine. Les hydroxycétones

signalées par Henderson (Loc cit) provenant de l'oxydation de l'hydrate de pinol ont été entraînées par lavage à la benzine. Elles ont pu être réduites ensuite sur du sodium en solution étherée et humide.

Nous avons ainsi obtenu un rendement de 2,5 % de sobrerol cristallisé, fondant à 131 degrés et inactif sur la lumière polarisée.

b) Action de l'acétate mercurique sur le pinène actif. — Nous avons déterminé la proportion de pinène inactif existant dans la fraction traitée afin de montrer que l'inactivité de la molécule et l'infériorité du rendement ne sont pas attribuables à la présence de cette variété.

On sait qu'en milieu acétique, seul, le pinène inactif est susceptible de donner un nitrosochlorure (Loc. cit). Si donc, nous connaissons le rendement maximum que ce carbure est susceptible de donner, il sera possible, connaissant celui donné par la fraction étudiée, d'en déduire approximativement sa teneur en pinène inactif.

Le rendement obtenu avec le pinène rigoureusement inactif a été de 33,3 %, celui donné par la fraction qui nous intéresse ($\alpha_j = -39^{\circ}60$) a été de 8,5 %.

Si on pose :

x = poids pour cent de pinène inactif,

y = poids pour cent de pinène actif,

$x + y = 100$.

On peut écrire :

$$x \times 33,3 + y \times 0 = (x + y) \ 8,5$$

$$x = \frac{100 \times 8,5}{33,3} = 25 \%$$

Si la première hypothèse est exacte, l'action de l'acétate mercurique sur cette fraction devra donner un rendement en hydrate de pinol sensiblement supérieur au précédent.

L'opération a été effectuée dans les mêmes conditions que la dernière. Bien que moins vive, la réaction conduit approximativement au même rendement. Nous avons en effet obtenu 1,9 % d'hydrate de pinol cristallisé. La cristallisation s'amorce spontanément sans le concours d'aucun solvant au sein de quelques faibles traces de produits cétoniques. Ces résultats semblent indiquer que la réaction a été moins vive qu'avec l'essence brute. Inactifs sur la lumière polarisée ces cristaux fondent pareillement à 131 degrés.

Nous avons procédé de la même façon, à l'oxydation d'une fraction de pinène dextrogyre ($\alpha_j = +43^{\circ}20$) provenant de la distillation d'une essence d'Alep. Cette fraction avait fourni 3,78 % de nitrosochlorure, ce qui correspond à une teneur en pinène inactif de 9,29 %. Son oxydation a produit 2,3 % d'hydrate de pinol inactif.

c) *Oxydation du pinène inactif.* — L'oxydation de ce pinène obtenu par le mélange des deux variétés inverses a fourni un rendement voisin de 1,7 % de cristaux d'hydrate de pinol inactif F : 131 degrés.

CONCLUSION. — Ces résultats, bien que peu propices à une conclusion définitive, semblent montrer que, c'est la molécule active et non l'inactive en particulier qui s'oxyde sous l'action de l'acétat mercurique. Quant à la faiblesse des rendements, on doit en rechercher la cause dans la difficulté que l'on rencontre généralement à fixer un groupe hydroxyle sur une molécule. Les produits obtenus subissent généralement une oxydation nouvelle qui les conduit à de nouveaux termes soit acides, soit cétoniques, dont la solubilité les rend difficilement extractibles. Ce genre d'oxydation nécessite aussi une action lente et prolongée de la part de l'agent oxydant, et par conséquent une concentration aussi faible que possible.

L'inactivité de l'hydrate de pinol obtenu doit donc

être attribuée à la racémisation de la molécule active.

d) Action de l'acétate mercurique sur le nopinène.

— Cette action devra entraîner comme pour le pinène, la fixation de deux radicaux (OH) qui satureront soit les mêmes valences, et on aurait alors la formule suivante :



soit les carbones le plus et le moins substitués; pour donner dans ce cas le type suivant :



On doit prévoir par conséquent la formation d'un dérivé différent de l'hydrate de pinol, les radicaux fixés étant autres que des atomes d'hydrogène.

Nous avons suivi le même mode opératoire que pour le pinène en faisant agir 233 grammes d'acétate en solution dans 1.000 centimètres cubes d'eau sur 33 grammes de nopinène. Les constantes de ce carbure ont été données dans la première partie de ce travail.

Après deux heures d'agitation seulement, le sel mercurique était complètement réduit. L'oxydation

de ce carbure semble donc plus facile que celle de son isomère. Au bout de deux jours nous avons extrait au chloroforme un produit visqueux, incristallisable, représentant un rendement voisin de 100 pour 100 par rapport au poids de l'essence traitée. Le tout est très soluble dans les solvants usuels et inactif sur la lumière polarisée.

Il est probable que l'oxydation a été amenée au-delà du terme alcool, car, bien que nous n'ayons pu isoler ni semi-carbazones, ni oximes, nous avons déterminé chez ces produits une acidité égale à 3,6. La distillation sous un vide de 15 millimètres nous a permis d'identifier dans les têtes la présence de colophène (210°-220°). Le résidu constitué presque entièrement par des acides ne passe qu'au-dessus de 300 degrés.

Nous n'avons pu déterminer dans ces produits la présence de l'hydrate de nopinol. L'action violente de l'agent oxydant doit avoir poussé la réaction jusqu'aux acides ou entraîné la destruction de la molécule de l'hydrate. Cependant, l'existence du colophène $C^{20}H^{32}$ semblerait prouver qu'il y a eu polymérisation partielle du nopinène à moins que la formation de ce ditérébenthène résulte de la distillation même des produits d'oxydation.

Nous avons tenté de diminuer la violence de la réaction en écourtant la durée de l'agitation et en réduisant la concentration en acétate. Ces modifications n'entraînent aucun résultat nouveau; seul, le rendement est sensiblement réduit.

Bien que l'existence de cet alcool reste dans le domaine des probabilités, la fixation des deux hydroxyles sera plus délicate sur la molécule du nopinène qu'elle n'est sur celle du pinène en raison de sa grande oxydabilité.

II. — ACTION DE L'AIR SUR LES PINENES

Lorsqu'on expose de l'essence de térébenthine à l'air, sa densité et sa solubilité s'accroissent considérablement au fur et à mesure qu'elle en fixe l'oxygène. Ce phénomène est connu sous le nom d'auto-oxydation. Avant de prendre la consistance visqueuse qui caractérise généralement la formation de peroxydes, le pinène engendre un dépôt cristallin d'hydrate de pinol. Comme nous le verrons, ce n'est que dans certaines conditions que l'action oxydante de l'air peut conduire au même dérivé que celle du sel mercurique.

Ces deux agents tendent à être nettement différents par leur manière d'agir sur la molécule du pinène.

Engler et ses élèves (1) ont observé qu'une molécule d'essence peut fixer deux atomes d'oxygène pour donner un peroxyde capable ensuite de céder facilement un atome d'oxygène. Cette fixation entraîne l'épaississement de l'essence qui prend sous cette forme un intérêt particulier dans la fabrication des lustres pour céramiques. Outre ce peroxyde, certains auteurs ont signalé la présence de cétones, de pinol et d'hydrate de pinol en solution. Quant à l'ozonide du pinène étudiée par Harries (2), nous avons cherché à vérifier s'il ne se formait pas pendant l'auto-oxydation de ce carbure. On sait en effet, que, sous l'action réductrice du corps organique, l'ozone est susceptible de se former par dédoublement des molécules d'oxygène.

A. — Action de l'air humide sur le pinène.

Nous avons placé sous une cloche de verre, renversée sur un bain d'eau, une couche de 100 centimètres cubes d'essence d'Alep de rotation $\alpha_D =$

(1) Ber, 30, 1667 (1897); 31, 3046 (1898); 33, 1090 (1900); 34, 2933 (1900).

(2) HARRIES «Ann. Chem.» t. 410, p. 21-28, 1915.

+ 43°6'. Le tout a été exposé à la lumière solaire par une température moyenne de 25 degrés. Au bout de six heures, on pouvait déjà remarquer sur les parois de la cloche, l'apparition des premiers cristaux de sobrerol en fines aiguilles allongées. La cristallisation a continué à s'étendre, accompagnée d'une condensation de vapeur provoquant un dépôt de gouttelettes s'écoulant ensuite le long des parois pour rejoindre la masse liquide.

En 24 heures, le niveau du liquide s'était élevé de plus de 1/2 centimètre et après un mois d'exposition pendant lequel le milieu ambiant a été entretenu en oxygène au fur et à mesure de son absorption, nous avons recueilli 55 centimètres cubes d'essence jaunâtre et visqueuse. Le poids de sobrerol recueilli sur les parois s'élevait à 2 grammes environ. Ce faible rendement est la conséquence même du mécanisme de l'oxydation.

Sous l'action de la chaleur, la couche aqueuse et la couche d'essence émettent une vapeur mixte dont la tension égale la somme des tensions de chacun des deux liquides. Cette vapeur se condense sur les parois du vase, se charge en oxygène et laisse déposer par évaporation des cristaux d'hydrate de pinol. A mesure que la couche d'essence fixe l'oxygène par le jeu même de l'auto-oxydation, sa masse s'épaissit, la tension de vapeur diminue considérablement, il s'en suit que la condensation de l'essence sur les parois tend à devenir presque nulle. A partir de ce moment, les cristaux d'hydrate de pinol ne se forment plus; la réaction semble donc se passer sur la vapeur. L'observation même du phénomène nous le prouve.

La cristallisation s'effectuant pendant les premiers jours de l'oxydation, ne cesse que lorsque

l'essence en partie oxydée, présente une densité capable d'abaisser notablement sa tension de vapeur. Il s'en suit que l'importance du dépôt d'hydrate de pinol est fonction de la durée de l'oxydation. C'est ce qui explique que nous ayons relevé la présence de dépôts abondants d'hydrate de pinol dans les flacons bouchés, dont l'essence conservait malgré le temps écoulé, sa fluidité ordinaire. Ces observations semblent prouver, que l'action de l'air moins violente que celle de l'acétate mercurique, tendrait théoriquement à convertir la presque totalité de l'essence en sobrerol si le pinène ne se transformait pas en peroxyde par fixation d'oxygène.

Armstrong (1) a réexposé à l'air la partie non oxydée d'une essence grasse séparée par distillation. Il a ainsi obtenu de nouvelles cristallisations possédant cependant des rotations actives supérieures aux fractions antérieures.

La même opération a été effectuée sur de l'essence gauche (provenant du pin maritime). Après une semaine d'exposition à la lumière solaire la cristallisation ne se développait plus, et au bout de quatre semaines, nous avons recueilli 60 cmc d'essence très oxydée et fortement colorée.

Dans ces deux expériences, il y a une perte s'élevant à 50 % environ. Les produits de transformation ou de décomposition sont donc passés dans la solution aqueuse. Cette dernière étant trop considérable pour essayer de les isoler, nous avons opéré autrement en suivant de plus près la vitesse d'absorption d'oxygène.

Sous la même cloche, nous avons placé un cristalloir isolé de la masse acqueuse et contenant 100

(1) *Chem. Soc.* 59. 311.

centimètres cubes de pinène gauche sur une couche de 20 cmc d'eau. L'air avait été préalablement chassé en partie par déplacement, afin de maintenir par la suite une pression constante d'oxygène à l'aide d'un gazomètre. Pendant toute la durée de l'oxydation, aucun dépôt d'hydrate de pinol n'a été relevé.

Nous avons mesuré les volumes de l'oxygène absorbé en fonction du temps.

Temps	Volumes d'oxygène	Temps	Volumes d'oxygène
24 heures	0,35	20 jours	3,45
48 »	0,45	35 »	5,90
3 jours	0,65	40 »	6,00
7 »	0,85	44 »	6,05
9 »	1,35	44 »	6,10
13 »	2,40	55 »	6,15

On voit que, dans un temps relativement court, 86 grs de pinène ont fixé 6 litres 15 d'oxygène, ce qui correspond pour une molécule à un volume de

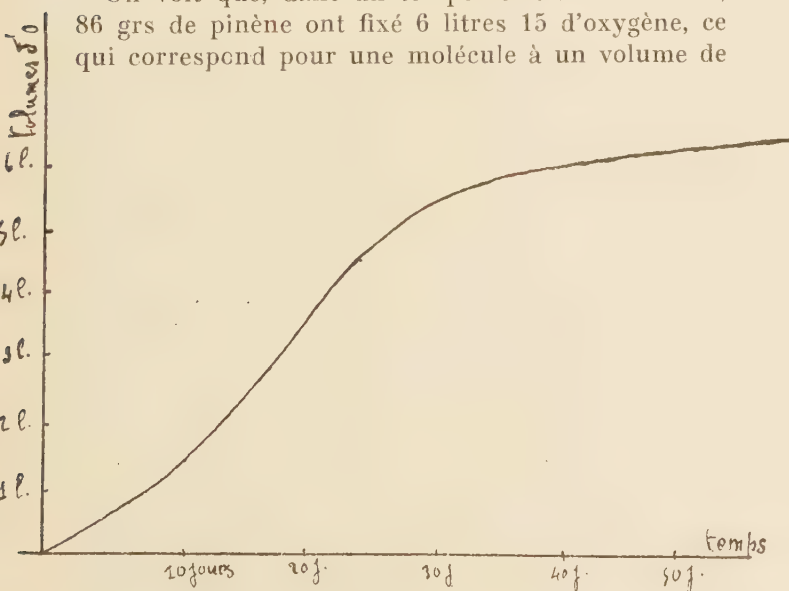
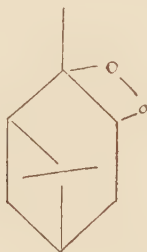


Figure 3

10 litres environ au lieu de 22 la quantité théorique calculée par Engler et ses élèves. (Loc. cit.).

On remarque par la courbe (fig. 3), que l'absorption d'oxygène croît en fonction du temps et que pour un atome de ce gaz fixé, c'est-à-dire pour 50 % du volume théorique, la courbe tend à devenir asymptote à l'axe des X.

Il restait après cette oxydation, 50 cmc d'essence non oxydée que nous avons séparé de l'essence grasses par entraînement à la vapeur d'eau. Cette essence grasse serait d'après Engler composée du peroxyde de pinène de formule :



Les propriétés de cette essence grasse semblent en effet bien correspondre à celles que possèdent généralement les peroxydes. Elle est décomposée par la chaleur vers 150 ° sans explosion en produits plus fluides et très complexes. Elle résiste cependant à l'action de l'eau, même bouillante. $\text{SO}_2 \text{ H}_2$ la décompose avec dégagement de nombreuses vapeurs et formation de produits de polymérisation. Elle libère en milieu acétique l'iode de IK, transforme l'acétate de manganèse en bioxyde en milieu alcoolique. De plus, elle est extrêmement soluble dans tous les solvants organiques et se présente sous une forme très sirupeuse de couleur jaune cornée.

Il aurait été intéressant croyons-nous, si le cadre de ce travail le permettait, de vérifier si l'essence de térébenthine se comporte comme tous les carbures auto-oxydables, à savoir, si la vitesse d'ab-

sorption est fonction de la surface de contact, de la pression et de la richesse en oxygène du milieu ambiant.

Si les rayons solaires semblent activer la fixation d'oxygène, il est manifeste que la présence d'humidité se prononce dans le sens d'une action catalytique. L'absence de cette dernière en effet rend l'oxydation beaucoup plus lente; c'est un fait que nous avons pu observer en conservant comme témoin des précédentes opérations une essence desséchée sous pression d'oxygène.

§ *Produits secondaires d'oxydation.* — L'essence grasse est constituée en majeure partie par le peroxyde identifié par Engler. Il se forme cependant à côté de ce dernier des produits secondaires d'oxydations que nous chercherons à identifier.

Nous avons cherché tout d'abord à déterminer les proportions de ce peroxyde et de ces divers sous-produits qui entrent dans la composition de l'essence oxydée.

Cent centimètres cubes (85 grs environ) de pinène ont été soumis à une oxydation catalytique dans un milieu riche en oxygène par l'intermédiaire du bioxyde de Pb (1).

Au bout de 25 jours, par une température moyenne de 15 degrés, les 85 grs de carbure avaient fixé 5 litres d'oxygène.

Nous avons recueilli 83 grs d'essence fortement colorée en rouge. La séparation par la vapeur d'eau de l'essence grasse de l'essence non oxydée nous a donné les deux fractions suivantes :

essence non oxydée entraînable.	50 grs
essence oxydée non entraînable ..	25 grs

75 grs

On peut attribuer cette légère perte à l'entraîne-

(1) L'action catalytique de PbO_2 a été étudiée en collaboration avec M. Lafon.

ment par la vapeur des sous-produits formés pendant l'oxydation.

Les 25 grs d'essence non entraînable correspondent à une fraction de molécule du peroxyde. Il faut, d'après Engler, 22 l. 4 d'O pour saturer une molécule de pinène. Les 25 grs d'essence grasse (considérée comme peroxyde) ont nécessité 3 l. 3 d'oxygène. Si les 5 litres de ce gaz s'étaient entièrement fixés sur le pinène, nous devrions avoir 37 gr. 5 de peroxyde. Donc, il faut admettre que, 1/5 environ du volume de l'oxygène utilisé a servi à la formation de produits autres que le peroxyde. Ces produits que l'on doit considérer comme perte dans la fabrication possible de l'essence grasse sont passés pendant l'entraînement à la vapeur de l'essence non oxydée; ils comprennent aussi l'hydrate de pinol qui a cristallisé sur les parois du flacon.

Nous nous sommes assuré de la très faible solubilité de ce dernier dans l'essence (0,8 % environ), il ne pourrait donc s'y trouver en abondance qu'à l'état précipité. En étudiant les constituants de l'essence de Bordeaux, M. Dupont (1) a déterminé la présence de cet alcool dans les queues de la distillation. M^{re} Barraud a signalé pareillement des traces de ce même produit dans les résidus de la distillation du pinène pur.

Quant à l'essence non oxydée, elle ne contenait aucune trace de pinol ou de cétones (2). Sa rotation accusait un accroissement sensible.

Un fait particulier a pu cependant retenir notre attention; c'est la formation d'un dépôt de résines blanchâtres au sein des essences fortement oxydées. Par essorage, nous avons isolé ce précipité qui, une fois lavé à l'alcool dans lequel il est totalement insoluble, se présente sous l'aspect d'une poudre amorphe. La formation de ces résines, qui est fonc-

(1) Soc. Sciences Bordeaux 1932.

(2) Dont l'existence dans certaines essences grasses a été signalée sous le nom de Verbénone (Bluman et Zeitschel).

tion du temps, peut résulter, soit de la liaison de deux ou de plusieurs molécules du peroxyde, soit encore de la liaison entre ces mêmes molécules et celles du pinène non oxydée. Elles fondent à une température supérieure à 200° et sont très insolubles dans la majeure partie des solvants.

Etude des eaux d'oxydation. — Nous avons vu que des 100 cmc d'essence exposés sous cloche, 7 sont passés à l'état de produits d'oxydation dans la solution aqueuse. Cette dernière, en effet, accusait une augmentation de volume de 6 cmc.

Pour préciser cette étude, nous nous sommes adressé à des eaux ayant séjourné plusieurs années au contact d'une essence de Bordeaux. Bien que les produits formés au bout de ce temps ne soient pas forcément identiques à ceux qui nous intéressent, ils n'en sont pas moins passés par les mêmes stades et présentent pour nous avec le même intérêt l'avantage d'exister en plus fortes proportions et de faciliter par conséquent leur identification.

Par extraction à l'éther, nous avons pu tout d'abord isoler des produits acides incristallisables.

De plus, la présence d'acide formique a été aisément constatée dans la solution. Nous avons pour cela distillé 100 cmc de cette solution marquant un indice d'acide égale à 1,22.

La presque totalité du distillat passe entre 100° et 104°. Quant aux résidus composés de produits organiques complexes, ils passent au-dessus de 200°.

Fractions.	Température.	Indices d'acide.
1/	102-103	0,056
2/	103	0,096
3/	103-104	2,21
résidus	>200°	

Nous avons eu passage, comme le montrera l'analyse, d'un mélange d'eau et d'acide formique.

En effet, le dosage de HCOOH a pu être réalisé par réduction de $\text{MnO}^{\cdot}\text{K}$. D'après l'équation suivante :



il faut 1 gr. 38 d'acide formique pour réduire 100 centimètres cubes d'une solution décimale de permanganate de potassium. Or, 10 cme de la première fraction ont réduit 450 cme de la solution permanganique, ce qui correspond à un poids de 0 gr. 621 d'acide formique.

Par titrimétrie à l'aide d'une liqueur de soude normale, nous avons trouvé, en supposant que cet acide est unique, un poids de 0 gr. 624. Ces deux valeurs très voisines, prouvent que l'acide formique domine dans ces premières fractions.

Nous signalons que certains auteurs (1) avaient déterminé, avec l'acide formique, des traces d'acide acétique dans les essences oxydées.

Quelle peut être la provenance de cet acide formique ? On ne peut admettre qu'il dérive directement de la rupture de la chaîne bicyclique, mais plutôt de produits cétoniques ou aldéhydiques dont nous avons trouvé les traces à l'aide des carbazones et des oximes dans les résidus de la distillation.

Il est même possible d'admettre que ces cétones et par suite l'acide formique proviennent de l'oxydation de l'hydrate de pinol, dont la fonction alcool, une fois secondaire et une fois tertiaire, peut permettre ces dédoublements.

L'auto-oxydation de l'essence produit aussi une certaine quantité d'eau oxygénée (2) dont la formation peut être attribuée à l'ozonisation de l'oxygène.

On sait que les phénomènes d'auto-oxydation engendrent de l'ozone par décomposition des molécules d'oxygène sous l'action réductrice du corps organique; ces atomes libres s'unissent alors pour

(1) Kingzeit Woodcock (*Chem. Ind.* 29 791).

(2) Schkatelef, attribue les propriétés oxydante de ces eaux à la formation d'un peroxyde organique dérivant de la chaîne cyclique du térébenthène.

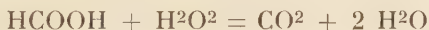
former O^3 . Les molécules d'ozone peuvent ensuite agir sur l'eau de condensation pour donner H^2O^2 suivant la réaction d'équilibre :



On peut aussi admettre la formation de cette eau par décomposition de l'hydrate de peroxyde :



Cette eau oxygénée rejoint la solution aqueuse par écoulement le long des parois de la cloche, réagit sur $HCOOH$ pour dégager du gaz carbonique suivant la réaction :



Ce dégagement se produit principalement quand l'oxydation de l'essence est suffisamment avancée, c'est-à-dire quand les eaux sont déjà riches en acide formique et en H^2O^2 . Les bulles de CO^2 se dégagent continuellement de la partie aqueuse et vont éclater à la surface de l'essence. A partir de ce moment, l'oxydation est considérablement ralentie.

En résumé, l'oxydation à l'air du pinène semble entraîner, en majeure partie, la production d'un peroxyde. Les produits secondaires qui se forment à côté (cétones, acides formique et acétique, acides d'ordre élevé) existent en si faibles proportions qu'on est porté à croire qu'ils dérivent de la dégradation de l'hydrate de pinol dont l'essence grasse est saturée.

B. — Action de l'air sur le nopinène.

L'auto-oxydation du nopinène passe par les mê-

mes stades que celle du pinène. Fixation d'oxygène avec formation probable du peroxyde suivant :



et condensation de résines.

Le fait remarquable qui caractérise cette oxydation est l'inexistence de cristaux d'hydrate de nopinol. L'absence de ce constituant à l'état cristallisé prouverait qu'il ne peut exister sous cette forme. Nous avons pu en effet constater que l'action de l'air était très favorable à la fixation du radical hydroxyle. Il serait intéressant, croyons-nous, de vérifier sur du nopinène très oxydé, si cet alcool n'y existe pas à l'état liquide. .

Nous n'avons malheureusement pu aborder cette étude, à cause de la quantité trop considérable de nopinène qu'il aurait été nécessaire d'employer à cet usage.

Nous nous bornerons à signaler que, si la viscosité du carbure et son acidité sont fonction de la quantité d'oxygène absorbée, l'oxydabilité du nopinène semblerait plus grande que celle de son isomère.

En effet, nous avons soumis à l'auto-oxydation pendant deux mois :

- une essence brute (exempte de queues et provenant du pin maritime)
- du pinène pur (exempt de nopinène);
- du nopinène pur.

Chacun de ces échantillons avait été desséché sur du sodium et marquait par conséquent une acidité nulle.

L'essence brute accusait après deux mois écoulés une acidité égale à 0,72 et n'avait donné aucun précipité de résine.

Le pinène marquait une acidité égale à 0,32 sans aucun précipité et une viscosité en degrés du viscosimètre Baumé = 0,035 à 15°.

Quant au nopinène, son acidité atteignait 0,92, tandis qu'un léger louche caractérisait la formation de résines. Sa viscosité s'élevait à 3,18 à 15°.

Ces résultats portent à croire que l'oxydabilité du nopinène est bien supérieure à celle du pinène; sa molécule présenterait ici, comme dans toutes les réactions connues une plus grande activité chimique.

Etude physico-chimique de l'hydrate de pinol inactif.

Une question que nous nous sommes posé à la suite de ces travaux, c'est de connaître la constitution moléculaire de l'hydrate de pinol inactif obtenu par l'oxydation mercurique du pinène.

Sommes-nous en présence d'une combinaison racémique d'un simple mélange solide des deux antipodes optiques, c'est-à-dire d'un cristal mixte, ou encore d'un conglomerat des cristaux antipodes optiques ?

Devant l'intérêt que l'on porte à la classification des différentes variétés de composés résultant des mélanges équimoléculaires de deux inverses optiques, nous avons cru devoir essayer de résoudre ce problème.

On sait que les composés dont l'inactivité optique résulte du mélange équimoléculaire des deux antipodes se classent en trois catégories bien distinctes :

1) Ceux qui résultent de la combinaison molécules à molécules des deux inverses optiques. Ce sont les racémiques.

2) Ceux qui résultent de la syncrystallisation ou isomorphisme des deux antipodes, isomorphisme découlant de l'analogie des molécules. Ce sont des cristaux mixtes que l'on appelle parfois pour ce cas particulier des pseudo-racémiques.

3) Ceux qui, à la suite du mélange se déposent en un conglomérat eutectique renfermant en égales proportions des cristaux D et des cristaux G.

Bien que cette classification soit à peu près définitive, les méthodes qui permettent de les distinguer s'appliquent indistinctement à chacune de ces trois catégories. Pour distinguer d'une manière bien évidente une combinaison d'un cristal mixte, l'étude complète des mélanges variables des deux antipodes optiques est nécessaire. Ces mélanges permettent de construire les courbes de fusion, les isothermes de solubilité et de faire l'étude s'il y a lieu, de la variation des constantes physiques et cristallographiques.

Cependant, en dehors de ces méthodes basées sur les lois de Gibbs, certains auteurs ont présenté différents points de vue, rattachés aux dernières connaissances acquises sur la structure de l'atome et du réseau cristallin. M. Landrieu (1), en particulier, admet chez la combinaison double l'existence d'un équilibre basé sur l'attraction réciproque des ions isostères des deux molécules inverses, tandis que chez le cristal, il conçoit ce même équilibre comme résultant de l'isostérie des ions ou de la molécule selon que l'on a à faire à un corps dissociable ou non dissociable.

De cette conception, il résulte que, les cristaux mixtes existeraient chez les électrolytes comme chez les non-électrolytes, tandis que les combinaisons moléculaires n'appartiendraient qu'à la catégorie des électrolytes seulement. Quelques exceptions à cette règle sont reconnues par l'auteur, en particu-

(1) Combinaisons et cristaux mixtes (conférence Soc. Chim.)

lier pour les camphres et les oximes qui présentent des cas incontestables de racémie bien que ces composés organiques ne soient pas électriquement dissociables.

En étudiant les mélanges des deux variétés actives de l'hydrate de pinol, nous avons pensé apporter une légère contribution à l'étude des composés organiques, dont la solution reste étroitement liée à la connaissance de la constitution de l'atome et de la molécule.

Nous nous sommes servi pour cette étude des cristaux provenant de l'oxydation à l'air des deux pinènes actifs. Nous établirons d'abord leurs constantes physiques et cristallographiques pour étudier leur variation en fonction de leurs mélanges.

Variété dextrogyre. — Cette variété provient de l'oxydation à l'air de l'essence de pin d'Alep. Elle est comme la variété gauche d'ailleurs très soluble dans l'alcool et surtout le chloroforme, presque insoluble dans la benzine à froid.

F = 150°.

Poids spécifique à 15° = 1,1853.

Volume moléculaire: $T = \frac{P}{D} = \frac{154}{1,186} = 130$

Rotations dans l'alcool sous 10cmc :

$$\begin{aligned}\alpha_d &= + 147^0 \\ \alpha_v &= + 167^0 \\ \alpha_l &= + 306^0,53\end{aligned}$$

Elle cristallise en prismes monocliniques étudiés par Armstrong et Pope (1). Formes fréquemment holoèdre. Nous reviendrons plus loin sur l'absence de forme hémihèdre.

On relève surtout les faces mm (110) ($\bar{1}\bar{1}0$) symétriquement développées par rapport au centre, aspect terne. Les faces pinacoïdes h(100) et ($\bar{1}00$) très brillantes sont dominantes.

(1) Loc. cit.

Clivage très facile dans la direction parallèle à h^1 .

Clivage moins net dans la direction parallèle à p .
Les extinctions en lumière parallèle sur les faces p et h sont orientées obliquement par rapport aux arêtes supérieures.

En lumière convergente, la bissectrice des axes optiques paraît oblique au plan p . L'angle des axes est très grand et se trouve situé dans le plan h .

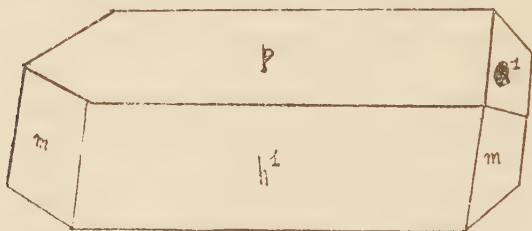


Figure 4

Les mesures des angles dièdres ont donné :

d'après Armstrong et Pope :

$m\ m$	$(110) (\bar{1}10) =$	$135^{\circ}05$	»
$h^1\ m$	$(100) (110) =$	$67,30$	$67^{\circ}21$
$p\ m$	$(001) (110) =$	$87,20$	$87,33$
$p\ h^1$	$(001) (100) =$	$83,0$	$87,38$
$e^1\ p$	$(\bar{1}11) (001) =$	»	$43^{\circ}41$
$h^1\ e^1$	$(\bar{1}01) (\bar{1}11) =$	»	$79,27$

Le caractère hémédrique se manifeste par la face e^1 que nous n'avons pas rencontrée dans nos cristallisations.

paramètres (d'après Armstrong et Pope) :

$a : b : c = 2,4113 : 1 : 0,8531$ $\beta = 96^{\circ}22$

Variété lévogyre. — Cette variété a été recueillie dans les queues de distillation d'une essence de pin maritime. La cristallisation a été spontanée par dépôt à la partie supérieure de la colonne; il y a tout lieu de croire qu'il y a eu hydratation, au moment de la condensation d'une certaine quantité de pinol. Ces cristaux très petits présentaient presque tous la facette hémédrique e^1 . Les mesures des angles dièdres ont donné des valeurs voisines des précédentes.

Remarques. — Nous avons signalé plus haut l'absence très fréquente de la forme hémédrique chez les cristaux actifs. A ce sujet, Armstrong et Pope (*loc. cit.*) ont fait la remarque suivante :

Quand les cristaux actifs sont holoédres, le caractère hémédrique est mis en évidence par une inclusion de forme effilée pointant dans un sens ou dans l'autre suivant le signe optique du produit. Pour déterminer la direction de la rotation au moyen de cette structure, ils placent la forme h^1 (100) comprenant le plan des axes optiques face à l'observateur, l'inclusion dirigera alors sa pointe soit vers la gauche, soit vers la droite, suivant que le cristal est dextrogyre ou lévogyre en solution (fig. 5).

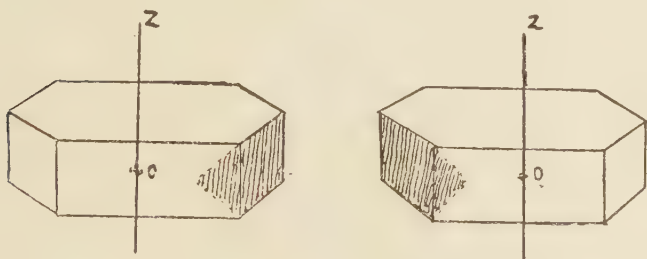


Figure 5.

Nous avons observé ces inclusions chez quelques rares cristaux actifs. Il est fort probable qu'on ait à faire à un phénomène d'ordre physique qui, au moment de la cristallisation se soit trouvé en rapport avec la dyssymétrie du cristal; mais cela ne constitue pas à notre avis un critère pour l'hémédrie. Le renversement du cristal accompagné d'une rotation de 180 degrés autour de l'axe oz change la direction de la figure. S'il y a hémédrie physique, nous pensons qu'elle en fixe le caractère mais non le sens.

Nous avons relevé au microscope des figures de corrosions sur les faces h^1 , toutes dirigées dans le même sens, suivant des alignements parallèles. Ces deux sortes de figures doivent avoir, croyons-nous,

une étroite analogie dans l'indication du caractère hémiédrique du cristal.

D'après Jaeger (1), une des causes défavorables à la manifestation du caractère hémiédrique, serait due au manque de contraste chimique entre les substituants des radicaux de la molécule, ce qui serait le cas de l'hydrate de pinol.

Congélation des mélanges. — Le problème revient à celui du mélange de deux sels fondus. On a trois constituants indépendants et deux phases. La loi de Gibbs permet de poser la variance :

$$V = 3 + 2 - 2 = 3$$

On est donc en présence d'un système trivariant. Si on se donne la température et la pression, la composition du liquide et par suite celle des cristaux en équilibre avec lui seront bien définies.

La masse totale du mélange sera ramenée à l'unité, de façon qu'un gramme de solution renferme une fraction X d'hydrate de pinol lévogyre et (1-X) de son inverse optique.

Nous avons déterminé les points de fusion des mélanges suivants :

X=0	I-X=100	F=150
X=10	I-X=190	F=140
X=30	I-X=70	» 134
» 40	» 60	» 132
» 50	» 50	» 131,5
» 45	» 55	» 128

Ces valeurs ont permis de construire la courbe de la fig.

Pour $x = 100$ on a le corps droit pur fondant à 150 degrés.

Pour $x = 0$ on a le corps gauche pur fondant à 150 degrés.

Pour $x = 50$ on a le corps inactif fondant à 131°5.

Pour $x = 45$ on a un pont d'eutexie fondant à 128 degrés. La courbe C_2 est la courbe de congéla-

(1) Pouvoir rotatoire des composés chimiques (*Bull. Soc. Chim.*) t. 33 1923

tion du sobrerol gauche, issue du point ($t = 150^\circ$, $x = 1$) et descendant jusqu'au point E_2 de coordonnées $t = 128$, $x = 55$.

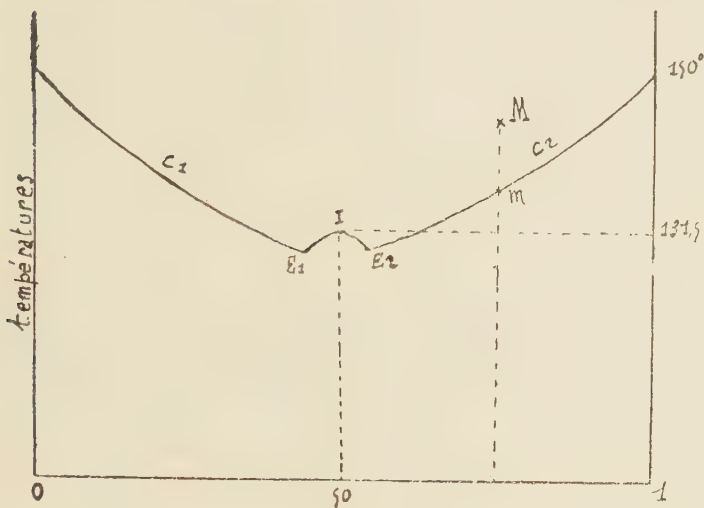


Figure 6'

La courbe symétrique C_2 est la courbe de congélation du corps droit. Les deux points d'eutaxies E_1 et E_2 sont reliés par la courbe présentant un maximum en I pour lequel une combinaison (DG) fondant à 131 degr. 5 précipite. En ce point l'équilibre est indifférent, c'est-à-dire que la composition du liquide est la même que celle du solide pour la concentration $x = 50$.

Si on prend un point M figurant un mélange X_1 donné et qu'on laisse refroidir ce mélange progressivement, au point m, du corps gauche pur se déposera. Le point figuratif suivra ensuite la courbe C_2 jusqu'en E_2 . En ce point, le mélange se prendra en masse tandis que la composition du liquide restera la même pendant tout le temps du refroidissement.

En E_2 , il se déposera donc un mélange eutectique constitué de G et de (DG), tandis qu'en E_1 nous

aurons un second mélange eutectique constitué de D et de (DG).

Cette courbe qui exprime un cas particulier des mélanges de deux sels fondus capables de donner une combinaison, nous montre que le composé inactif est bien une combinaison racémique et non un cristal mixte. La symétrie des courbes de congélation par rapport à l'axe $X = 1/2$ distingue ce cas particulier du cas général.

Ce cas de racémie entraîne de nouvelles propriétés physiques et cristallographiques.

Propriétés des cristaux inactifs. — Ils se présentent sous la forme orthorhombique holoaxe (fig. 7). Les formes observées comprennent les faces $h^1(100)$ très développées et les faces $a^1(101)$ formant un dôme suivant la brachydiagonale.

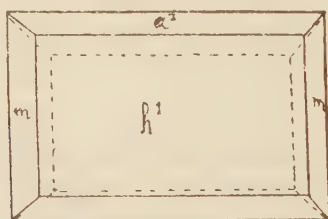


Figure 7.

Angle des faces.	Armstrong et Pope.
$hm = 67^{\circ}40$	$67^{\circ}35$
$ha' = 70^{\circ}35$	$71^{\circ}10$
$a'm = 83^{\circ}25$	$82^{\circ}55$

Paramètres : $a : b : c = 2,4242 : 1 : 0,8268$

Angle des axes = $44^{\circ}50$ dans le plan h' .

Nous voyons par conséquent que les propriétés du cristal inactif sont totalement différentes de celles des cristaux actifs.

On signale fréquemment la formation semblable

de combinaisons racémiques organiques à partir de deux molécules actives.

En particulier, certains auteurs (1) ont signalé des cas où ces mélanges peuvent donner naissance à des combinaisons actives. Ces nouvelles combinaisons ont permis d'attribuer à la notion de racémie une définition plus large que celle qui découlait uniquement de la formation de l'édifice cristallin inactif par la combinaison équimoléculaire du corps droit et du corps gauche.

Nous avons écarté de ces mélanges le cas toujours possible de racémisme actif.

Pour les congélations des mélanges riches en sobrerol actif c'est la forme monoclinique qui précipite suivie en second lieu par l'eutectique. Pareillement en solution, le mélange ne laisse déposer que la forme active souillée d'une superposition de baguettes cristallines très fines et inégalement limitées formant l'eutectique.

Cryoscopie. — Nous avons cherché dans la détermination des poids moléculaires un indice de plus permettant de caractériser la combinaison.

Certains auteurs ont démontré que l'association moléculaire peut être possible en solution. Cependant, le degré de dissociation de ces combinaisons étant très élevé, nous avons pensé que ces molécules ne pourraient exister à l'état associé dans tous les solvants. En particulier, ceux dont les fonctions présenteraient des affinités avec les complexes dissous.

C'est ainsi que le sobrerol racémique, deux fois alcool, ne pourra pas exister à l'état de combinaison dans l'acide acétique. La cryoscopie dans ce solvant a donné les résultats suivants :

Poids du solvant : 26 gr. 568.

Poids de produit pour 100 gr. de solvant : 0 gr. 200

(1) Racémiques actifs (*Bull. Soc. Chim.*, t. 29, 1921.)

$$K = 39$$

$$\Delta t = 0^{\circ}05$$

$$\text{d'où } M = 156 \quad \text{calculé pour } C^{10} H^{18} O^2 = 154$$

Donc, dans l'acide acétique, le sobrerol inactif n'existe qu'à l'état de molécule simple.

La loi d'action de masse permet d'ailleurs d'expliquer ce résultat. Si on appelle D et G les molécules des sobrerols droits et gauches (DG) la molécule du racémique et (DS) la molécule résultant de la combinaison du solvant avec D, la loi d'action de masse permet d'écrire :

$$\frac{C_{\text{D}} \times C_{\text{G}}}{C_{\text{D.G.}}} = K$$

ou bien

$$\frac{C_{\text{D}} \times C_{\text{S}}}{C_{\text{D.S}}} = \frac{C_{\text{D}} \times C_{\text{G}}}{C_{\text{D.G.}}}$$

$$\text{de même } \frac{C_{\text{G}} \times C_{\text{S}}}{C_{\text{G.S}}} = \frac{C_{\text{D}} \times C_{\text{G}}}{C_{\text{D.G.}}}$$

ce qui revient à écrire

$$\frac{C_{\text{D}}}{C_{\text{D.S}}} = \frac{C_{\text{G}}}{C_{\text{G.S}}}$$

ce qui exprime bien que la molécule simple précipite. Avec la benzine dont la molécule est neutre envers celle du sobrerol, la cryoscopie donne un résultat tout différent :

On a pour un poids de solvant = 25 gr. 430, un poids de sobrerol correspondant à la concentration de : 0 gr. 0512 %.

$$\Delta t = 0^{\circ}01$$

$$K = 50^{\circ}$$

d'où on déduit : $M = 256$.

On a donc un poids moléculaire compris entre celui de la molécule simple et celui de la molécule double.

CONCLUSIONS. — Ces divers résultats suffisent croyons-nous, à prouver que la variété inactive de

l'hydrate de pinol existe bien à l'état de combinaison moléculaire.

Ce cas n'est pas unique en chimie organique. Bien des composés non électrolytiques présentent le même pouvoir d'association. Si donc l'attraction électrostatique des ions mérite d'être considéré comme la cause prédominante qui règle la formation des racémiques, elle ne peut expliquer ce même état chez les composés organiques non dissociables.

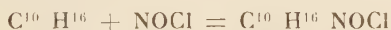
Elle n'est d'ailleurs qu'une raison incomplète dans le premier cas, puisqu'il est possible parfois de passer du racémique au cristal mixte en se plaçant dans les conditions de température et de pression favorables.

TROISIÈME PARTIE

ACTION DU CHLORURE DE NITROSYLE SUR LES PINENES

La série des nitrosochlorures est caractérisée, soit par le groupe nitrosé $\text{—N} = \text{O}$, soit par le groupe bi-nitrosé $\text{R}' \text{—N}^2\text{O}^2\text{—R}'$.

On sait que les terpènes et les sesquiterpènes fixent NOCl en donnant des dérivés cristallisés caractéristiques :



Ces produits ont été obtenus avec des rendements qui varient suivant la nature du carbure traité. Parfois même, ces rendements ont paru si faibles, que les chimistes portèrent beaucoup plus leur attention sur les liqueurs mères que sur ces produits cristallisés. C'est ainsi que Wallach (1) isola le pinol et le cymène des résidus du nitrosochlorure de pinène, et que Kremers et Hauf (2) trouvèrent un composé analogue au premier dans les résidus du nitrosochlorure de limonène.

Chez le pinène en particulier, on observa une variation très marquée du rendement en nitrosochlorure suivant l'origine de l'essence, et en 1892, Kremers (Loc. cit.) démontra, que le rendement varie en raison inverse de la rotation du pinène traité.

On a eu depuis à considérer les observations suivantes :

(1) Lieb Annalen t. 252 p. 132.

(2) Proc. Uvicensih Pharm. Assoc. 1893 p. 47.

1° Le nitrosochlorure obtenu à partir du pinène α est toujours inactif.

2° L'accroissement de la rotation du carbure diminue le rendement.

3° Un carbure rigoureusement inactif donne le rendement maximum.

A la suite de ces trois observations, il a été facile de conclure que le nitrosochlorure obtenu provenait uniquement du pinène inactif.

La méthode bien connue du milieu acétique innovée par Wallach, permet de préparer les dérivés nitrosés de la majeure partie des carbures terpéniques. Cependant, toutes les tentatives faites en vue d'obtenir par cette méthode, le nitrosochlorure du pinène actif, sont restées vaines. Ce n'est qu'en 1919, que Lynn (1) réussit pour la première fois à faire précipiter ce produit cristallisé, en substituant au milieu acétique un milieu alcoolique rigoureusement anhydre. Nous reviendrons plus loin sur cette méthode, au sujet de l'action de NOCl sur le nopinène.

Nous nous bornerons à vérifier rapidement les résultats obtenus par la méthode de Wallach, pour noter les différences qui séparent les deux carbures dans leur action avec NOCl .

1. — Action de NOCl sur le pinène α .

a) *Méthode de Wallach.* — Cette méthode ne permet d'obtenir que la variété racémique du nitrosochlorure de pinène.

Elle s'effectue à l'aide du mélange suivant :

— 10 degrés : 50 cmc d'essence,

50 cmc d'acide acétique,

50 cmc de nitrite d'éthyle (2),

sur lequel on fait agir goutte à goutte 15 cmc d' HCl

(1) Lyn. *American Chem. Soc.* 41 361.

(2) On peut encore utiliser le nitrite d'amyle, mais avec celui-ci le rendement est sensiblement inférieur.

à 33 degrés Baumé, en agitant constamment la solution. Il se produit pendant toute la réaction un accroissement de chaleur qui ne doit pas porter le mélange à une température supérieure à -5° , si l'on veut obtenir le maximum de nitrosochlorure que la solution est susceptible de laisser précipiter dans les conditions les plus favorables à l'expérience.

La fin de la réaction est marquée par la formation du précipité cristallin, dont l'abondance est fonction de la quantité de pinène inactif présent dans l'essence traitée.

Différents pinènes nous ont donné les rendements signalés dans le tableau (3) de la première partie de ce travail.

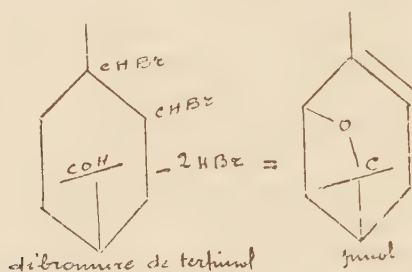
Le nitrosochlorure de pinène inactif fond à $104-105$ degrés. Traité par les amines grasses en chauffant en solution alcoolique, il donne des nitrolamines. Avec la propylamine on a le pinène nitrolpropylamine $F = 59^{\circ}$; avec la benzylamine un produit fondant à $120-121$ degrés, et avec la pipéridine un produit fondant à 118 degrés.

Si on traite ce nitrosochlorure à chaud par KOH alcoolique, on a le nitrosopinène par départ de HCl, $F = 152$ degrés. Quant à l'aniline, elle réagit sur le nitrosochlorure pour régénérer le pinène originel.

A côté de ce dérivé nitrosé du pinène inactif, nous avons vu qu'il se formait dans les eaux-mères un produit d'oxydation, le pinol, isolé par Wallach et répondant à la formule $C^{10} H^{16} O$. Cet oxyde interne a été obtenu par ce même auteur à partir du dibromure de l' α terpinéol. Ce dibromure, introduit avec de l'éthylate de soude dans un excès d'alcool absolu entraîne la précipitation du bromure de sodium, puis par la vapeur, l'alcool et le pinol sont ensuite entraînés.

Cette dernière préparation a le grand intérêt de permettre la détermination de la formule dévelop-

pée du pinol par élimination de 2HBr de la molécule du dibromure de terpinéol :



On peut purifier le pinol, en le transformant en dibromure, duquel on le régénère par l'action de la potasse alcoolique.

Les résidus du nitrosochlorure du pinène préparé par cette méthode, ont été abandonnés à l'air pendant plusieurs jours. La liqueur prend rapidement une coloration rouge foncée. Par lavage à l'eau et entraînement à la vapeur, elle donne des produits légers séparés de la masse résineuse qui reste dans le ballon.

La distillation de ces produits dans un tube à boules sous pression de 20 millim. a permis d'obtenir les fractions suivantes :

Fractions	Températures degrés	Rendement en dibromure pour cent
I	40-50	0
II	50-55	0
III	55	0 odeur de cymène
IV	55-60	0 —
V	60	1,5 —
VI	75-89	10 odeur de cinéol.
VII	80	30 —

Les dernières fractions correspondent à celles que Wallach signale comme très riches en pinol, et passant à 160-180 degrés sous la pression atmosphérique.

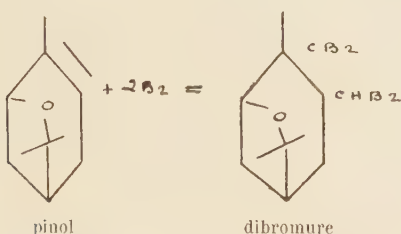
La présence du cymène peut-être due à une simple oxydation du pinène :



ou ce qui est encore probable à la déshydratation du pinol.

Le pinol fixe 2 Br quand on y verse goutte à goutte du brome en solution dans l'acide acétique ou le tétrachlorure de carbone.

On a :



La réaction s'effectue avec un fort dégagement de chaleur. Quand la coloration due à Br persiste, c'est-à-dire à saturation, la solution laisse déposer au repos de magnifiques cristaux de dibromure très solubles dans l'acétate d'éthyle.

Forme orthorhombique (1) :

$$a : b : c = 0,5700 : 1 : 1,5553$$

$$F = 94''$$

$$|z|_b = 0$$

Les formes dominantes sont celles du prisme primitif accompagnées des pinacoïdes h^1 et g^1 qui donnent souvent aux cristaux l'aspect de prismes hexagonaux et de la facette e^1 .

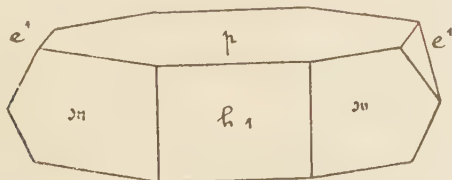


Figure 8.

(1) d'après Wallach.

angles des faces :	d'après Beobachtet
mm (110) (110) = 59°50	59°90
e ¹ p (011)(001) = 57°05	57°11

b) *Méthode de Lynn.* — Cette méthode permet d'obtenir le nitrosochlorure de pinène actif, alors que toutes les tentatives faites en vue de l'obtenir par la méthode précédente ont échoué.

Le mode opératoire est le suivant :

On place le mélange constitué d'un égal volume de pinène de nitrite d'éthyle, et d'alcool absolu dans un milieu réfrigérant (glace + sel). Une solution alcoolique anhydre de HCl est ajoutée rapidement en quantité correspondante à celle de la méthode usuelle. Après une demi-heure on peut essorer le précipité formé.

Si on effectue l'opération sur de grandes quantités de pinène, il est avantageux d'employer de l'alcool à 95 degrés comme solvant. Le produit obtenu est purifié par lavages à l'alcool froid. Le meilleur rendement provient du pinène ayant la plus forte rotation.

Le nitrosochlorure de pinène fond à 81 degrés et présente une rotation optique de —322 degrés dans l'alcool ou le chloroforme; le sens de cette dernière restant le même que celui du pinène employé. Il est très soluble dans la plupart des solvants, ce qui explique le faible rendement obtenu (15 %).

Les cristaux de cette variété sont plus instables que ceux de la variété inactive. Ils sont en effet très difficilement recristallisables, la solution tourne habituellement au rouge par décomposition de la molécule. Une décomposition analogue a lieu avec dégagement de vapeurs de HCl lorsqu'ils sont exposés à l'air humide.

Comme la variété inactive, ce nitrosochlorure se combine facilement avec les amines grasses pour donner des nitrolamines.

Avec les alcalis alcooliques il se transforme en

nitrosopinène. Le produit obtenu avec la benzylamine est précipité par l'eau sous une forme qui fond à 144 degrés, $(\alpha_D) = + 92^\circ$. Avec la pipéridine le produit formé cristallise dans l'eau dans lequel il est soluble $F = 84^\circ$, $[\alpha]_D = + 50^\circ$.

L'aniline réagit très facilement sur le nitrosochlorure actif pour donner le pinène actif.

Quant à la liqueur mère, son étude n'a donné rien de particulier, ni le pinol, ni des composés analogues n'ont pu être identifiés.

Cette méthode nous apporte donc la possibilité de préparer les dérivés jusqu'ici inconnus de divers carbures terpéniques, et en particulier celui du nopinène dont la préparation entre dans le cadre de cette étude.

II. — Action du chlorure de nitrosyle sur le nopinène.

Nous avons vu, que les dérivés de certains carbures n'ont pu être jusqu'à ce jour isolés. C'est en particulier le cas du nopinène, qui, sous l'action de NOCl en milieu acétique réagit fortement, mais ne laisse précipiter aucun produit cristallisé.

Suivant cette méthode, nous avons traité une fraction de nopinène très pur.

1° *Méthode de Wallach.* — Sur un mélange constitué de :

- 100 cmc de nopinène,
- (—10) 100 cmc d'acide acétique,
- 100 cmc de nitrite d'éthyle,

nous avons fait agir goutte à goutte 30 cmc de HCl à 33 degrés Baumé. Le dégagement de chaleur est de beaucoup plus intense qu'avec le pinène. Il ne se forme, comme il a toujours été constaté, aucun précipité. La liqueur obtenue, de couleur bleue, a été abandonnée à l'air pendant plusieurs jours. Son

oxydation provoque un accroissement de la densité et une coloration rouge foncée. Elle a été traitée de la même façon que celle du pinène. Par entraînement à la vapeur d'eau, puis, par distillation des produits légers à la pression atmosphérique nous avons obtenu les fractions ci-dessous :

températures

I	80°	odeur camphrée, couleur jaune.
II	80°-100°	odeur camphrée, couleur verte.
III	100°-120°	odeur piquante, couleur noire.
IV	120°	vapeurs suffocantes.

Les températures de cette distillation sont de beaucoup inférieures à celles des produits correspondant du pinène. Nous n'avons pu caractériser la présence de l'oxyde interne. L'oxydation est allée trop loin, ou ce qui est encore plus probable, le milieu est impropre à la formation de cet oxyde comme il a été pour celle du nitrosochlorure.

2) *Méthode de Lynn.* — Cette méthode nous a permis, tout en recherchant les causes de ces résultats négatifs, de préparer le nitrosochlorure du nopinène.

Nous avons fait agir goutte à goutte, 10 centimètres cubes d'une solution alcoolique anhydre de HCl titrant 15 % sur un mélange constitué par :

- 10 cmc de nopinène,
- 10 cmc d'alcool absolu,
- 10 cmc de nitrite d'éthyle,

réfrigéré à - 10 degrés dans une solution solide de glace et de sel. Le mélange a été soigneusement maintenu pendant toute la durée de l'opération à une température inférieure à - 5 degrés. Une coloration bleue verdâtre caractérise la formation immédiate d'acide azoteux. Contrairement à ce qui se produit avec la méthode du Wallach, la température ne s'élève que très peu pendant l'addition de HCl. La réaction s'effectue lentement par la suite.

Il est même parfois nécessaire de sortir la solution du bain réfrigérant pour l'activer. Un milieu trop anhydre la rend même difficile, principalement lorsqu'on opère sur de grandes quantités de produits.

Conformément à ces observations, la cristallisation n'apparaît qu'au bout de plusieurs heures. Il faut même parfois plusieurs jours pour qu'elle soit complètement terminée. La coloration bleue disparaît très lentement dans l'obscurité, rapidement à la lumière pour tourner au rouge sombre. Elle marque, en même temps qu'un accroissement de la densité, la formation de produits secondaires d'oxydation.

En milieu alcoolique aqueux, la solution se partage en deux couches et la réaction ne s'effectue qu'à une température qui atteint 50 degrés. Le produit cristallin ne précipite pas, subissant probablement une destruction totale.

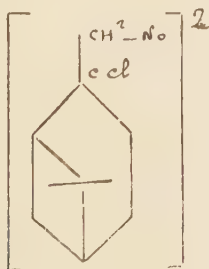
Par dosage du chlore, nous nous sommes assuré que nous étions bien en présence du nitrosochlorure du nopinène. Nous avons utilisé pour cela, la méthode de Baubigny et Chavannes :

0 gr. 288 du produit ont donné 0 gr. 200 d'AgCl.

Le poids de cl trouvé s'élève à 0 gr. 049.

Celui de cl calculé par la formule $[C^{10} H^{16} NOCl]^2$ s'élève à : 0,051.

Nous sommes donc en présence du dérivé nitrosé du nopinène dont la formule développée peut s'exprimer comme il suit :



Le rendement maximum obtenu s'élève à 25 %. Le produit brut est soluble dans le chloroforme, moins soluble dans l'éther et peu soluble dans l'alcool.

Il fond à 140°5-141 degrés.

Il est composé de deux variétés isomères séparables par différence de solubilité.

Une variété β , la moins soluble dans le chloroforme, cristallise en tablettes monocliniques et fond à 144 degrés.

Une variété α , la plus soluble dans CHCl_3 cristallise en aiguilles et fond à 136 degrés. Cette dernière est soluble même dans l'alcool. Le produit global est composé de plus de 9/10 de la variété β . Une proportion notable de la variété α doit rester en dissolution dans la liqueur mère.

Rotations sur 10 cmc du produit brut dans l'alcool :

$$\begin{aligned}\alpha_j &= -72^0 \\ \alpha_v &= -82^0\end{aligned}$$

Constantes cristallographiques.

1) *Variété β* $F = 144$ degrés. Forme monoclinique. Angles dièdres :

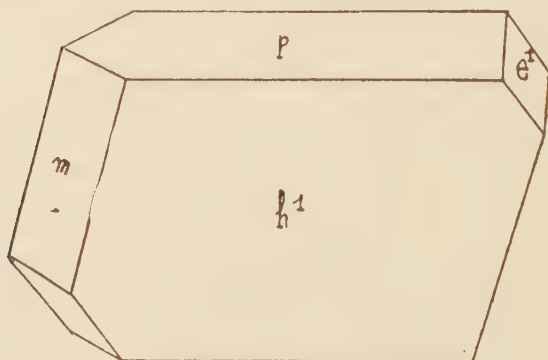
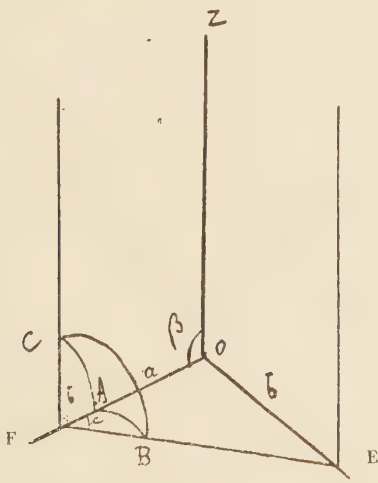


Figure 9.

$$\begin{aligned}\text{o'p } (011) (001) &= 62^{\circ},40 \\ \text{pm } (001) (110) &= 55^{\circ},15\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{mo } (110) (0\bar{1}\bar{1}) &= 52^{\circ},15 \\ \text{op } (0\bar{1}\bar{1}) (00\bar{1}) &= 62^{\circ},20 \\ \text{mm } (110) (1\bar{1}0) &= 29^{\circ},40 \\ \text{mh } (110) (100) &= 67^{\circ},30 \\ \text{hp } (100) (001) &= 83^{\circ},40 \end{aligned}$$

Le calcul de l'angle β a été effectué par l'intermédiaire de la trace de la face m sur les axes OX, OY, OZ



Si on considère le triangle sphérique F. C. A. B rectangle en A, on peut poser :

$$\left\{ \begin{array}{l} A = 90^{\circ} \\ \beta = \text{m p} = 65^{\circ},25 \\ C = \frac{\text{m m}}{2} = 75^{\circ},10 \end{array} \right.$$

Ce qui permet de calculer l'angle b par l'équation :

$$\begin{aligned} \cos b &: \cos B \cosée C \\ &= \frac{\cos 65^{\circ},25}{\sin 75^{\circ},10} = 0,4300 \end{aligned}$$

$$\text{d'où } b : 64^{\circ}27.$$

$$\beta : 180^{\circ} - 64^{\circ}30 = 115^{\circ}33$$

Le paramètre (a) peut être tiré du triangle de base FOE si on connaît c :

$$\cos c = \operatorname{cosec} B \cos C.$$

$$\begin{array}{l} \cos 75^{\circ} 10' \\ \sin 65^{\circ} 25' \end{array} \quad 0,281$$

$$c = 73^{\circ} 41'.$$

On peut donc écrire :

$$a = \cotg c = \cotg 73^{\circ} 41' = 0,2928$$

b

$$a = 0,2928.$$

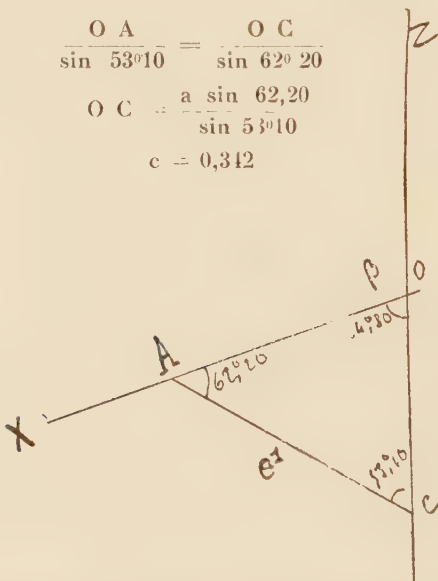
Pour calculer le paramètre c, considérons la trace de la face O¹

Dans le triangle AOC on peut écrire :

$$\frac{OA}{\sin 53^{\circ} 10'} = \frac{OC}{\sin 62^{\circ} 20'}$$

$$OC = \frac{a \sin 62,20}{\sin 53^{\circ} 10'}$$

$$c = 0,342$$



En résumé, les paramètres sont les suivants :

$$\beta = 115^{\circ} 30'.$$

$$a : b : c = 0,292 : 1 : 0,342.$$

2) La variété α , $F = 136$ degrés cristallise en aiguilles très fines et allongées. L'extrême petitesse n'a pas permis d'en faire les mesures.

Dérivés de substitution.

L'action de la potasse alcoolique à chaud suivant les proportions ci-dessous :

0 cmc 5 KOH (solution concentrée),
1 gr. nitrosochlorure,
30 cmc alcool,

nous a donné avec la variété α un produit cristallisant en aiguille et fondant à 75 degrés. Avec la variété β des cristaux fondant à 115°-116 degrés.

Les rotations du produit global dans l'alcool et sous 10 cmc ont donné :

$$\alpha_d = - 23^0$$

$$\alpha_v = - 30^0$$

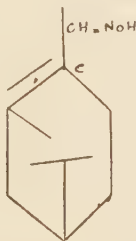
Dosage de l'azote (méthode de Kjeldahl).

On a traité : 1 gr. 200 de produit.

Poids de Az calculé par la formule $C^{10} H^{14} NOH = 0,093$.

Poids de Az trouvé : 0,0915.

Le chlore a été libéré, le nitrosochlorure est passé à l'état de nitrosonopinène dont la formule peut s'exprimer comme il suit :



Dérivés aminés.

On sait que les amines grasses donnent avec les nitrosochlorures, des nitrolamines résultant de la substitution du résidu de l'amine à l'atome de cl.

Nous avons préparé les dérivés des amines que nous avons sous la main.

1) En faisant réagir en milieu alcoolique et à chaud la propylamine, nous avons obtenu deux variétés du nopinène-nitrolpropylamine. L'une cristallisant en aiguilles et fondant à 117 degrés, l'autre, la plus soluble, fondant à 115 degrés et cristallisant dans le système monoclinique.

Les mesures d'angles de cette dernière nous ont donné :

$$m\ m\ (\bar{1}10)\ (110) = 74^{\circ}25'$$

$$m\ h\ (110)\ (100) = 60^{\circ}35'$$

$$p\ m\ (001)\ (110) = 80^{\circ}25'$$

Paramètres :

$$\beta = 106^{\circ}.$$

$$a : b : c = 1,38 : 1 : ?$$

L'absence de facette octaédrique ne nous a pas permis de déterminer le paramètre c.

Rotations sous 10 cmc dans l'alcool :

$$\alpha_J = - 83^{\circ}$$

$$\alpha_V = - 53^{\circ}$$

Dosage de l'azote : 1 gr. de produit a été traité.

Poids calculé par la formule :

$$C^{10} H^{13} NHC^3 H^7 NOH = 0\ gr\ 125$$

Poids trouvé : 0 gr. 114.

La formule peut s'établir comme il suit :



2) La benzylamine réagit de même en solution alcoolique pour se substituer en bloc à l'atome de cl.

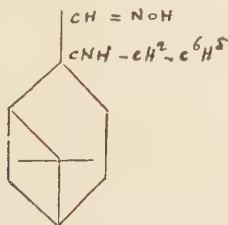
Dosage de l'azote : On a traité 1 gr. de produit.

Poids de Cl calculé par la formule :

$$C^{10} H^{15} NHCH^2 C^6 H^5 NOH = 0 \text{ gr. } 103$$

Poids de cl trouvé : 0 gr. 100.

On peut prévoir la formule suivante :



La variété α du nitrosochlorure donne une nitrolbenzylamine cristallisant très bien en tablettes allongées et fondant à 86 degrés.

La variété β donne un dérivé plus soluble F : 75° cristallisant en aiguilles.

Rotations du produit brut sous 10 cmc :

$$\alpha_J = 0$$

$$\alpha_V = 0$$

3) Avec la pypéridine nous avons obtenu un dérivé dont les rotations sous 10 cmc sont les suivantes :

$$\alpha_J = - 66''$$

$$\alpha_V = - 73^{\circ}20$$

On a de même deux variétés facilement séparables. L'une peu soluble dans l'alcool, fond à 116° et cristallise en aiguilles; l'autre très soluble, fond à 106° et cristallise pareillement en aiguilles.

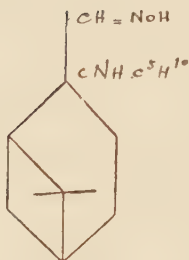
..*Dosage de l'azote* : On a traité 1 gr. de produit.

Poids calculé par la formule :

$$C^{10} H^{15} NHC^5 H^{10} NOH = 0 \text{ gr. } 111$$

Poids de cl trouvé : 0 gr. 109.

On peut écrire la formule développée de la façon suivante :



4) En particulier, l'aniline qui régénère habituellement le carbure primitif est sans action sur le nitrosochlorure. Elle ne substitue pas non plus à l'atome de cl comme les amines grasses.

CONCLUSIONS. — Comme le pinène, le nopinène possède un carbone asymétrique, il était donc logique de prévoir deux isomères : le cis et le trans par les positions suivantes :



Cis



Trans

Contrairement à ce que semble prouver l'action destructive du milieu aqueux, le nitrosochlorure du nopinène possède une grande stabilité. La difficulté de substituer à l'atome d'halogène le bloc de l'amine et la résistance que sa molécule semble offrir à l'action de l'aniline le prouvent suffisamment.

Ce n'est par conséquent pas toujours à l'instabilité de la molécule du nitrosochlorure qu'il faut,

comme le pense Lynn, attribuer l'échec de la méthode de Wallach. L'action catalytique, due à la présence en excès de l'humidité et dont la violence est d'autant plus exagérée que la molécule du carbure est plus active, peut en être aussi la raison.

Pour ce qui concerne le nitrosochlorure actif, nous pensons avec Lynn, que le milieu aqueux entraîne la décomposition de sa molécule. En effet, ce produit, par simple exposition à l'air humide, se transforme assez rapidement avec libération de cl en un liquide rouge vif. Il en est pas de même pour le nitrosochlorure du nopinène qui se conserve très bien dans tous les milieux. L'activité de la molécule de ce dernier est, croyons-nous, la cause de la violence de la réaction en milieu aqueux. L'étude de la solution dans ce dernier cas, nous a prouvé qu'elle avait été amenée dans un sens différent de celui escompté. En revanche, le milieu alcoolique anhydre en atténue la violence par prolongation de la durée.

L'état anhydre absolu, rend même la réaction difficile; quelques traces d'humidité sont alors nécessaires pour l'amorcer.

Étude des eaux-mères.

Nous avons vu que Wallach (Loc. cit.), avait réussi le premier, à isoler des eaux-mères provenant de la préparation du nitrosochlorure du pinène un oxyde interne de formule $C^{10} H^{16} O$, le pinol. Peu de temps après, Armstrong (Loc. cit.), engendrait ce même oxyde par l'action de $SO^4 H^2$ étendu sur le sobrerol.

Récemment, Lynn (Loc. cit) essayait en vain d'identifier le pinol dans les fractions extraites des eaux-mères du nitrosochlorure actif.

Nous avons essayé de notre côté à vérifier, s'il n'existait pas parmi les fractions légères des résidus du nitrosochlorure du nopinène, un oxyde correspondant au pinol.

Traité par NOCl suivant la méthode de Wallach, le nopinène réagit comme nous l'avons constaté avec un dégagement de chaleur très élevé. Par la suite, la solution est devenue rouge sombre très rapidement sous l'action de l'air et de la lumière. Lavée par l'eau puis entraînée par la vapeur, elle nous a procuré un liquide huileux qui, par distillation fractionnée sous pression atmosphérique a donné les fractions signalées précédemment.

Nous n'avons pu déceler dans aucune de ces fractions la présence de nopinol.

Nous avons traité de la même manière les résidus provenant de l'action en milieu anhydre de NoCl sur le nopinène. Nous avons obtenu les fractions suivantes sous un vide de 20 mm.

	Degrès		Densités
1	75-85	$\alpha_D = 0$ odeur d'essence de myrbanne	»
2	90-105	$\alpha_D = 0$ »	
3	105-115	$\alpha_D = 0$ »	0, 8732
4	115-135	$\alpha_D = 0$ »	0, 8740

Des essais de bromuration ont été faits en milieu acétique et en présence d'alcool amylique sur ces différentes fractions. Aucun précipité cristallin n'a pu se produire.

Oxydation permanganique. — L'oxydation permanganique a été faite sur chacune des quatre fractions. Les deux dernières seules donnent un résultat. Nous avons soumis à l'agitation :

20 gr. du liquide,
40 gr. de $MnO_4 K$
en solution dans 400 cmc d'eau.

Le dégagement considérable de chaleur atteste une oxydation rapide, principalement pour la der-

nière fraction. Par filtration le bioxyde de manganèse formé a été séparé de la solution.

Si on admet l'existence du nopinol, la réaction permet de prévoir la formation d'un acide par fixation de O^3 avec le glycol comme intermédiaire.



La solution a été concentrée par distillation dans un courant de CO_2 . A l'aide de l'acide sulfurique nous avons libéré un acide en partie cristallisable $F = 86$ degrés. Le calcul du poids moléculaire par titrimétrie nous a donné :

4^{cmc} NaoH n soit 0^{mol}004 neutralisent 0 gr. 922 du produit acide; donc le poids moléculaire sera :

$$\frac{0,922}{0,004} = 230,5$$

calculé pour: $C^{10} H^{15} O^4 K = 238$

Nous avons été obligé de nous en tenir à cette seule vérification, car les faibles rendements et la quantité insuffisante de liqueur-mère ne nous ont pas permis d'en faire l'analyse.

CONCLUSIONS. — Dans ce travail, nous avons fait parallèlement l'étude de l'action de divers agents sur le pinène et sur le nopinène. Cette étude nous a permis tout d'abord, de confirmer certaines observations générales déjà faites au sujet de la différenciation de ces deux carbures, puis d'ajouter quelques résultats nouveaux à la Chimie des terpènes.

Pour cette étude, nous avons été conduit à préparer le pinène et le nopinène dans un état de pureté suffisant, pour nous permettre d'établir leurs constantes aussi exactement que possible.

L'étude de l'oxydation mercurique nous a montré que, l'hydrate de pinol obtenu était racémique. Nous avons apporté les preuves de ce fait par l'étude physico-chimique de ce produit.

Quant au nopinène, nous avons vu qu'il se comportait différemment vis-à-vis de ce même agent. L'hydrate de nopinol en effet, n'a pu être déterminé dans les produits obtenus.

Le pinène et le nopinène fixent de la même manière l'oxygène de l'air, le second plus rapidement que le premier. Le peroxyde formé est accompagné de faibles traces de produits secondaires d'oxydation et d'une résinification.

Enfin, nous avons pu, à l'aide de la méthode de Lynn, préparer le nitrosochlorure du nopinène et ses dérivés. Dans les eaux-mères, nous avons signalé sommairement la présence d'un terme correspondant au pinol, le nopinol.

De sorte que, d'après nos résultats et ceux déjà connus, on peut déduire que la proposition énoncée en tête de ce travail, à savoir, que le pinène et le nopinène se comportent différemment chaque fois que le radical fixé est autre qu'un atome d'hydrogène, se trouve vérifiée.

Vu :

Le Doyen,

P. COUSIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie.

Bordeaux, le 8 Juin 1925.

F. DUMAS.

DEUXIÈME THÈSE

COMBINAISONS RACÉMIQUES

ET

CRISTAUX MIXTES INACTIFS

